



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001274154 A**(43) Date of publication of application: **05.10.01**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/316**  
**H01L 21/31**  
**H01L 21/8247**  
**H01L 27/115**  
**H01L 29/788**  
**H01L 29/792**  
**// C23C 16/46**

(21) Application number: **2000142137**(22) Date of filing: **15.05.00**(30) Priority: **18.01.00 JP 2000009298**(71) Applicant: **APPLIED MATERIALS INC**

(72) Inventor: **TOKAI NOBUO**  
**MAEDA YUJI**  
**HASHIMOTO MASAYUKI**

(54) **FILM FORMATION METHOD, APPARATUS, AND SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME**

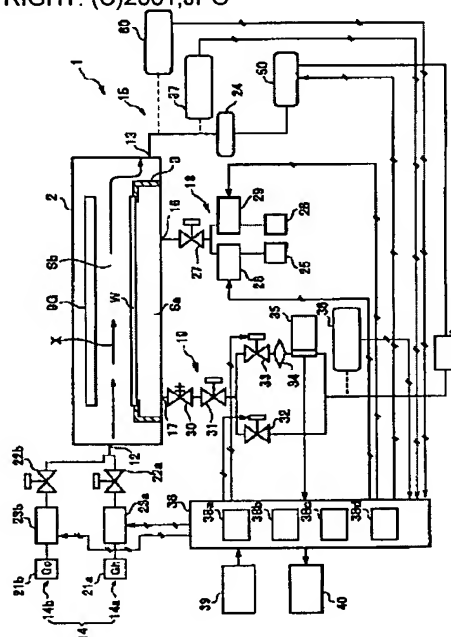
heats the wafer W.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a film forming method and apparatus, which can form a thin film on a substrate to be processed with a reproducibility and uniformity for a sufficient film thickness and a sufficiently large film formation rate and with a simplified apparatus arrangement.

**SOLUTION:** A thermal treatment apparatus 1, which forms an SiO<sub>2</sub> thin film on an Si wafer W includes a reaction gas discharge system 15 for evacuating the space around the wafer W, a reaction gas supply system 14 for supplying hydrogen and oxygen gases Gh and Go so as to be mixed on the wafer W, and a chamber 2 having a group of lamps 9G for heating the wafer W and a wafer-carrying member 3. The wafer W is placed into the chamber 2, the chamber 2 is reduced in pressure, the wafer W is mounted on the wafer-carrying member 3, a reaction gas X as a mixture of the hydrogen and oxygen gases Gh and Go is supplied into a space Sb are circulated within the chamber 2, and the lamp group 9G



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-274154

(P2001-274154A)

(43)公開日 平成13年10月5日(2001.10.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

H 0 1 L 21/316  
21/31  
21/8247  
27/115  
29/788

H 0 1 L 21/316  
21/31  
C 2 3 C 16/46  
H 0 1 L 27/10  
29/78

S 4 K 0 3 0  
E 5 F 0 0 1  
5 F 0 4 5  
4 3 4 5 F 0 5 8  
3 7 1 5 F 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-142137(P2000-142137)

(22)出願日 平成12年5月15日(2000.5.15)

(31)優先権主張番号 特願2000-9298(P2000-9298)

(32)優先日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ  
イテッド

APPLIED MATERIALS, I  
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

95054 サンタ クララ パウアーズ ア  
ベニュー 3050

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

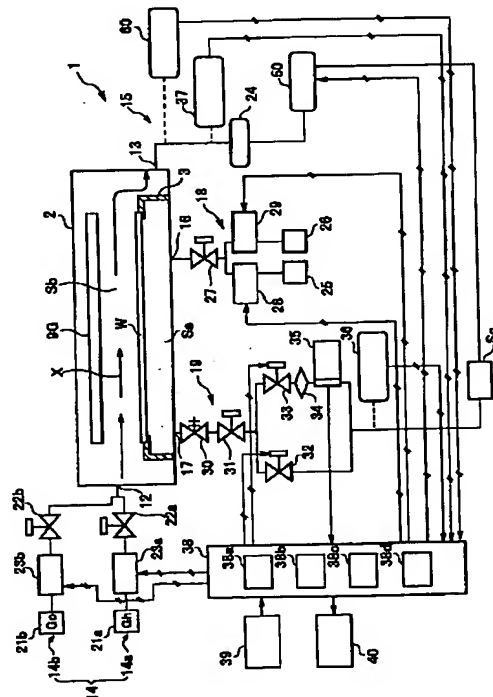
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 成膜方法、成膜装置、半導体装置及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 被処理基体への薄膜の成膜において、十分な膜厚の再現性及び均一性並びに十分に大きな成膜速度を達成でき、しかも、装置構成の簡略化を図ることが可能な成膜方法及び装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の熱処理装置1は、SiウエハW上にSiO<sub>2</sub>薄膜を形成させるものあって、SiウエハWの周囲を減圧する反応ガス排出系15と、SiウエハW上に水素ガスGhと酸素ガスGoとが混合されるように両者を供給する反応ガス供給系14と、SiウエハWを加熱するランプ群9G及びウエハ支持部材3を有するチャンバ2とを備え、SiウエハWをチャンバ2内に收容し、チャンバ2内を減圧し、ウエハ支持部材3にSiウエハWを設置し、水素ガスGh及び酸素ガスGoが混合された反応ガスXをチャンバ2内の空間Sbに供給して流通させ、SiウエハWをランプ群9Gにより加熱する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理基体上に薄膜を形成する成膜方法であって、

前記被処理基体の周囲を減圧する減圧工程と、

前記被処理基体を加熱する加熱工程と、

前記被処理基体上に、第1のガスと、該第1のガスとの反応によりエネルギーを放出可能な第2のガスとを混合するように供給する反応ガス供給工程と、を備えることを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 前記被処理基体が設置されて該被処理基体を支持する支持部と、該被処理基体に対向して配置され且つ該被処理基体を加熱する加熱部とを有するチャンバ内に、該被処理基体を収容し、該支持部に前記被処理基体を設置する基体設置工程を更に備え、

前記減圧工程においては、前記被処理基体が収容された前記チャンバ内を減圧することにより該被処理基体の周囲を減圧し、

前記加熱工程においては、前記支持部に支持された被処理基体を前記加熱部により加熱し、

前記反応ガス供給工程においては、前記第1のガス及び第2のガスを混合するように、前記加熱部と前記支持部に支持された被処理基体との間に供給する、ことを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

【請求項3】 前記減圧工程及び前記反応ガス供給工程においては、前記被処理基体の周囲の圧力、又は、前記チャンバ内の圧力を0.5～2kPaとなるように調整する、ことを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。

【請求項4】 前記反応ガス供給工程は、前記第1のガスと前記第2のガスとの混合割合を変化させるステップ、又は、前記第1のガス及び前記第2のガスのうち少なくともいずれか一方のガスの供給量を変化させるステップ、を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項5】 前記反応ガス供給工程においては、前記第1のガスとして、分子内に水素原子を有するガスを用い、前記第2のガスとして酸素ガスをを用いる、ことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項6】 前記第1のガスが水素ガスであることを特徴とする請求項5記載の成膜方法。

【請求項7】 被処理基体上に薄膜を形成させる成膜装置であって、

前記被処理基体の周囲を減圧する減圧部と、

前記被処理基体を加熱する加熱部と、

前記被処理基体上に、第1のガスと、該第1のガスとの反応によりエネルギーを放出可能な第2のガスとが混合されるように、該第1のガス及び該第2のガスを供給する反応ガス供給部と、を備えることを特徴とする成膜装置。

【請求項8】 前記被処理基体が設置されて該被処理基体を支持する支持部と、該被処理基体に対向して配置された前記加熱部とを有するチャンバを更に備え、

前記減圧部は、前記チャンバ内を減圧するものであり、

前記反応ガス供給部は、前記第1のガス及び前記第2のガスが混合されるように、前記加熱部と前記支持部に支持された被処理基体との間に、該第1のガス及び該第2のガスを供給するものである、ことを特徴とする請求項7記載の成膜装置。

【請求項9】 前記減圧部及び前記反応ガス供給部は、前記被処理基体の周囲、又は、前記チャンバ内の圧力が0.5～2kPaとなるように調整可能なものである、ことを特徴とする請求項7又は8に記載の成膜装置。

【請求項10】 前記反応ガス供給部は、前記第1のガスの供給量を調整する第1の流量調整部と、前記第2のガスの供給量を調整する第2の流量調整部と、を有することを特徴とする請求項7～9のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項11】 前記反応ガス供給部は、前記第1のガスとして分子内に水素原子を有するガスを供給し、且つ、前記第2のガスとして酸素ガスを供給するものである、ことを特徴とする請求項7～10のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項12】 前記反応ガス供給部は、前記第1のガスとして水素ガスを供給するものであることを特徴とする請求項7～11のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項13】 前記被処理基体として、窒化膜が形成されているものを用い、

前記窒化膜の少なくとも一部を酸化することにより、前記薄膜として酸化膜を形成する、ことを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項14】 複数の電極間に配置され且つ窒化膜及び酸化膜を有する電極間絶縁膜を備える半導体装置の製造方法であって、

請求項1～13のいずれか一項に記載の成膜方法により、前記電極間絶縁膜における前記酸化膜の少なくとも一部を形成する、ことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記半導体装置として、浮遊ゲート電極と、制御ゲート電極と、該浮遊ゲート電極と該制御ゲート電極との間に配置され且つ窒化膜及び酸化膜を有する電極間絶縁膜と、が積層されて形成された不揮発性メモリを製造することを特徴とする請求項14記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記不揮発性メモリとしてEEPROMを製造することを特徴とする請求項15記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 前記被処理基体は、窒化膜が形成されているものであり、当該成膜装置は、前記窒化膜の少なくとも一部を酸化することにより、前記薄膜として酸化

膜を形成させるものである、ことを特徴とする請求項7～12のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項18】 複数の電極間に配置され且つ窒化膜及び酸化膜を有する電極間絶縁膜を備える半導体装置であって、

請求項1～17のいずれか一項に記載の成膜装置、又は、請求項1～13のいずれか一項に記載の成膜方法により、前記電極間絶縁膜における前記酸化膜の少なくとも一部が形成されたものである、ことを特徴とする半導体装置。

【請求項19】 前記半導体装置は、浮遊ゲート電極と、制御ゲート電極と、該浮遊ゲート電極と該制御ゲート電極との間に配置され且つ窒化膜及び酸化膜を有する電極間絶縁膜と、が積層されて形成された不揮発性メモリである、ことを特徴とする請求項18記載の半導体装置。

【請求項20】 前記不揮発性メモリがEEPROMであることを特徴とする請求項19記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成膜方法及び装置に関し、詳しくは、半導体基板等の被処理基体上に酸化膜等の薄膜を形成する成膜方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体基板等の被処理基体に酸化膜の薄膜を形成する装置としては、半導体製造装置の一つである熱処理装置が用いられている。このような熱処理装置としては、例えば、チャンバ内で基板支持部材に支持された半導体ウエハに、ほぼ常圧で乾燥した酸素を供給しながら被処理基体を加熱して表面を酸化（Rapid Thermal Oxidation；RTO等のドライ酸化）する装置、又は、酸素及び水素を予め燃焼させて生成させた水を含んだ酸素雰囲気としながら被処理基体を加熱して表面を酸化（外部燃焼法によるウェット酸化）する装置が挙げられる。また、紫外線照射等によって生成させたラジカル酸素（又は酸素ラジカル）を被処理基体に作用させて表面を酸化する方法も試みられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、超LSIのような半導体素子の高集積化に伴い、ゲート酸化膜といった薄膜を有するデバイスに対して、信頼性を維持しつつ更なる薄層化が要望されている。また、このような半導体素子の製造においては、更なる生産性の向上が恒常的に切望されている。

【0004】このような要求に対し、従来のRTO等のドライ酸化による成膜では、形成される膜厚の再現性及び均一性に優れるものの、成膜速度が必ずしも十分に大きくない傾向にあった。一方、外部燃焼法によるウェット酸化による成膜においては、外部燃焼を用いるので成膜反応の制御性が十分ではないことがあり、膜厚の再現

性や均一性が低下するおそれがあった。また、酸素及び水素を外部燃焼させるための燃焼装置が必要であった。他方、ラジカル酸素による成膜では、ラジカルを発生させるのに紫外線照射装置、プラズマ発生装置、オゾネーターといった装置が必要であり、装置が複雑になるという課題があった。

【0005】そこで、本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、被処理基体への薄膜の成膜において、十分な膜厚の再現性及び均一性並びに十分に大きな成膜速度を達成でき、しかも、装置構成の簡略化を図ることが可能な成膜方法及び装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者らは、鋭意研究を重ねた、シリコン（Si）基板に酸化膜を形成させる際に、従来のドライ酸化又はウェット酸化と異なる挙動を示す成膜形態を見出した。この成膜における酸化反応の反応機構について更に研究を進めた結果、化学的に活性な酸化因子（化学的活性種）が反応に関与すること、及び、好適な成膜条件を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明による成膜方法は、被処理基体上に薄膜を形成する方法であって、被処理基体の周囲を減圧する減圧工程と、被処理基体を加熱する加熱工程と、被処理基体上に、第1のガスと、この第1のガスとの反応によりエネルギーを放出可能な第2のガスとを混合するように供給する反応ガス供給工程とを備えることを特徴とする。これら減圧工程、加熱工程及び反応ガス供給工程は、同時に開始及び終了する必要はないが、減圧工程を実施して被処理基体の周囲を減圧した後、反応ガス供給工程を連続的に実施して被処理基体上にガス供給を行って反応ガスの圧力を所定の圧力としながら、被処理基体を加熱することが望ましい。

【0008】このような成膜方法においては、被処理基体上に混合されるように供給された第1及び第2のガスが、被処理基体の加熱によって、被処理基体の近傍上方で反応し得る。これにより、種々の化学的に活性な反応種（化学的活性種）が被処理基体の直上方で生成し、被処理基体表面がこれらの化学的活性種に曝される。化学的活性種は、被処理基体の界面（最表面）に到達し、それらが有しているエネルギーが界面の構成物質に付与され、その構成物質の分解、解離等の反応、更には、化学的活性種自体との反応を促進させると考えられる。

【0009】この反応は、被処理基体の界面から徐々に内部へ進行し、被処理基体の表面に反応生成物から成る所定の厚さを有する薄膜が形成される。そして、この成膜方法を減圧状態で実施すると、その成膜の反応性が高められることが確認された。

【0010】また、被処理基体が設置されてこの被処理基体を支持する支持部と、この被処理基体に対向して配

置され且つ被処理基体を加熱する加熱部とを有するチャンバ内に被処理基体を收容し、支持部に被処理基体を設置する基体設置工程を更に備え、減圧工程においては、被処理基体が收容されたチャンバ内を減圧することにより被処理基体の周囲を減圧し、加熱工程においては、支持部に支持された被処理基体を加熱部により加熱し、反応ガス供給工程においては、第1のガス及び第2のガスを混合するように、加熱部と支持部に支持された被処理基体との間に供給すると好ましい。こうすれば、被処理基体の周囲の減圧状態、すなわち、第1及び第2のガスを所定濃度に維持し易い。また、被処理基体と加熱部との間に第1のガス及び第2のガスが存在するので、両者の反応効率が高められる。

【0011】さらに、減圧工程及び反応ガス供給工程においては、被処理基体の周囲の圧力、又は、チャンバ内の圧力を0.5～2kPa（約4～15Torr）となるように調整することが望ましい。チャンバ内の圧力がこのような範囲に調整されると、十分な成膜速度が得られ、しかも、膜厚の均一性及び再現性に優れた極めて薄い膜を形成できる。

【0012】またさらに、反応ガス供給工程は、第1のガスと第2のガスとの混合割合を変化させるステップ、又は、第1のガス及び第2のガスのうち少なくともいずれか一方のガスの供給量を変化させるステップ、を有しても有用である。前者のステップを実行すれば、両者の反応による生成する各化学的活性種の濃度や成分比が変化し、一方、後者のステップでは、両ガスの混合割合を一定にして圧力調整（濃度調整）を行うのに適しており、また、実質的に前者のステップを兼ねることもできる。

【0013】さらにまた、反応ガス供給工程においては、第1のガスとして、分子内に水素原子を有するガスを用い、第2のガスとして酸素ガスを用いると好ましい。この場合、第1のガスが酸化されていわゆる燃焼反応が生じ、大きな反応エネルギーが得られ易い傾向にある。その結果、両者の反応により生成する化学的活性種の濃度及びエネルギーが高められ得る。

【0014】具体的には、第1のガスが水素ガスである一層好適である。このような成膜方法においては、水素ガスと酸素ガスとの混合物が、加熱された被処理基体の直近、例えば、直上方で燃焼（化合）し、種々の素反応を経て水分（水蒸気）が生成し、被処理基体が酸化されて酸化膜が形成される。この場合、従来の外部燃焼で生じた水分（スチーム）を被処理基体上に導入する場合と異なり、種々の化学的活性種が被処理基体の酸化反応に寄与する割合が高められる。

【0015】そして、水素ガスと酸素ガスとの反応で発生する反応熱が、被処理基体を構成する物質の解離といった化学変化に付与され、被処理基体の酸化反応の活性化エネルギーがみかけ上、格段に低減される。これらの

ことにより、極めて高い成膜速度が得られる。例えば、被処理基体としてSiウエハを用いたときに、従来のドライ酸化プロセスに比して、SiO<sub>2</sub>膜の成膜速度が格段に向上でき、且つ、十分に均一な薄膜を十分な再現性で形成可能なことが確認された。

【0016】より具体的には、被処理基体として、窒化膜が形成されているものを用い、この窒化膜の少なくとも一部を酸化することにより、薄膜としての酸化膜を形成すると一層好ましい。例えば、窒化ケイ素が成膜されたSiウエハ等の被処理基体に対して、その窒化ケイ素膜を酸化するような場合、従来の外部燃焼法によるウェット酸化では；

1）成膜速度を十分に大きくするためには、成膜温度を高めなければならない、成膜温度に制約がある場合には、長時間に及ぶ成膜が必要であった。

2）Siウエハへの入熱量が大きくなってSiウエハに反り等の形状変化が発生する虞がある、といった問題点があった。

【0017】また、CVD（Chemical Vapor Deposition；化学的気相堆積）法、特に高温CVD（HTO）法等により、例えばONO（酸化膜－窒化膜－酸化膜）構造のような多層膜を形成させるには、各層を順次積層していた。すなわち、この場合には、積層工程を三回行う必要があった。このとき、三層から成る薄膜全体には、各層の厚さのばらつきが含まれてしまう。このような膜厚のばらつきにより、デバイスの微細化から要求される薄膜化に十分に対応できない虞があり、特に大口径化が進むSiウエハに対して、更なる膜厚の均一性が望まれていた。

【0018】このような従来の方法に対して、本発明では、例えばHTOにより成膜された窒化膜上に酸化膜を形成するのに、窒化膜自体を酸化する。つまり、酸化膜を積層しない。また、上記ONO構造を形成するには、その上に従来のHTO法によって酸化膜を積層させればよい。このように、三層から成る薄膜を形成するのに、積層工程を二回行うだけであり、膜厚全体には、HTO法で形成した二層の厚さのばらつきが含まれるのみである。よって、従来に比して、薄膜の膜厚均一性を向上できる。しかも、窒化膜の酸化速度（酸化ケイ素膜の成膜速度）が格段に向上され、且つ、従来のウェット酸化よりも低温且つ短時間の処理により酸化膜を良好に形成できる。

【0019】また、本発明による半導体装置の製造方法は、複数の電極間に配置され且つ窒化膜及び酸化膜を有する電極間絶縁膜を備えるものの製造方法であって、本発明の成膜方法により、電極間絶縁膜における酸化膜の少なくとも一部を形成することを特徴とする。このような製造方法によれば、半導体装置を構成するための被処理基体上の窒化膜の少なくとも一部が、本発明の成膜方法により酸化される。これにより、膜厚の均一性に優れ

た所望の厚さの酸化膜薄膜を形成できる。その結果、絶縁耐圧特性に優れた所望の厚さの薄い電極間絶縁膜を形成し得る。

【0020】さらに、上述のウェット酸化法やHTO法を用いると、酸化速度が低いので、高温且つ長時間の熱処理が必要となる。その結果、先に形成されている電極の構造変化が起る虞があり、こうなると、半導体装置のデバイス特性に悪影響を及ぼすことがある。これに対し、本発明の半導体装置の製造方法によれば、比較的低温且つ短時間の熱処理により酸化膜形成が行われるので、そのような悪影響を十分に抑制できる。

【0021】さらに、半導体装置として、浮遊ゲート電極と、制御ゲート電極と、この浮遊ゲート電極とこの制御ゲート電極との間に配置され且つ窒化膜及び酸化膜を有する電極間絶縁膜とが積層されて形成された不揮発性メモリ、具体的には、EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory) の製造に、本発明の半導体装置の製造方法を適用すると好適である。不揮発性(半導体)メモリの電極間絶縁膜における酸化膜形成時に、高温且つ長時間の熱処理を行うと、例えば、ポリシリコン構造を成す浮遊ゲート電極が積層されているトンネル酸化膜が劣化する虞がある。その結果、不揮発性メモリの重要特性の一つである書換え信頼性が低下する虞がある。

【0022】特に、電氣的書換え機能を有するEEPROM (フラッシュメモリ) では、この書換え信頼性の低下は重大な問題である。これに対し、本発明の半導体装置の製造方法を用いると、比較的低温且つ短時間の熱処理による酸化膜形成が可能なので、不揮発性メモリの書換え信頼性の低下を十分に抑制できる。

【0023】また、本発明による成膜装置は、本発明の成膜方法を好適に実施するための装置であり、被処理基体上に薄膜を形成させるものであって、被処理基体の周囲を減圧する減圧部と、被処理基体を加熱する加熱部と、被処理基体上に、第1のガスと、該第1のガスとの反応によりエネルギーを放出可能な第2のガスとが混合されるように、第1のガス及び第2のガスを供給する反応ガス供給部とを備えることを特徴とする。

【0024】さらに、被処理基体が設置されてこの被処理基体を支持する支持部と、被処理基体に対向して配置された上記加熱部とを有するチャンバを更に備え、減圧部は、チャンバ内を減圧するものであり、反応ガス供給部は、第1のガス及び第2のガスが混合されるように、加熱部と支持部に支持された被処理基体との間に、第1のガス及び第2のガスを供給するものであると好ましい。

【0025】またさらに、減圧部は、被処理基体の周囲、又は、チャンバ内の圧力が0.5~2kPa (約4~15 Torr) となるように調整可能なものであることが望ましい。さらにまた、反応ガス供給部は、第1の

ガスの供給量を調整する第1の流量調整部と、第2のガスの供給量を調整する第2の流量調整部とを有すると好適である。加えて、反応ガス供給部は、前記第1のガスとして、好ましくは分子内に水素原子を有するガス、特に好ましくは水素ガスを供給し、且つ、第2のガスとして酸素ガスを供給するものであると一層好適である。

【0026】また、被処理基体は、窒化膜が形成されているものであり、当該成膜装置が窒化膜の少なくとも一部を酸化することにより、薄膜として酸化膜を形成させるものであると一層好ましい。

【0027】また、本発明の半導体装置は、本発明による半導体装置の製造方法によって有効に製造されるものである。すなわち、本発明の半導体装置は、複数の電極間に配置され且つ窒化膜及び酸化膜を有する電極間絶縁膜を備えるものであって、本発明による成膜装置又は成膜方法により、電極間絶縁膜における酸化膜の少なくとも一部が形成されたものであることを特徴とする。

【0028】ここで、半導体装置が、浮遊ゲート電極と、制御ゲート電極と、この浮遊ゲート電極とこの制御ゲート電極との間に配置され且つ窒化膜及び酸化膜を有する電極間絶縁膜とが積層されて形成された不揮発性メモリ、特にEEPROMであると、本発明は極めて有効である。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、添付図を参照して本発明の実施形態について説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、上下左右等の位置関係については、特に規定しない限り、図面の上下左右等の位置関係に基づくものとする。

【0030】図1は、本発明による成膜装置の好適な実施形態の一部断面を示す斜視図である。また、図2は、本発明による成膜装置の好適な実施形態の熱処理装置の部分拡大断面図である。同図において、熱処理装置1 (成膜装置) は、被処理基体としてのSiウエハWを温度制御しながら熱処理を行う枚葉式急速加熱熱処理装置であり、ベース部2a、側壁部2b及び蓋部2cで構成されたチャンバ2を備えたものである。

【0031】このチャンバ2内には、SiウエハWを支持するウエハ支持部材3 (支持部) が設置されている。ウエハ支持部材3は、ベース部2aにベアリング4を介して回転自在に取り付けられた円筒フレーム5と、この円筒フレーム5の上端に設けられたリングフレーム6とから成っている。また、リングフレーム6の内側縁部には、SiウエハWのエッジ部が支持される支持用段部6aが形成されている。ここで、SiウエハWがウエハ支持部材3に支持された状態 (図2参照) では、SiウエハWの裏面側に、ベース部2aとウエハ支持部材3とSiウエハWとで囲まれた空間Saが形成される。

【0032】また、ベース部2aの下部には、搬送ロボット (図示せず) によりチャンバ2内に搬送されたSi

ウエハWをウエハ支持部材3に支持させるためのリフト部材7が設けられている。このリフト部材7は、ベース部2aを貫通してSiウエハWを持ち上げる複数本（例えば3本）の支持ピン8を有している。

【0033】さらに、チャンバ2の蓋部2cの上方には、ウエハ支持部材3に支持されたSiウエハWを加熱する複数の加熱ランプ9（加熱部）からなるランプ群9G（加熱部）が配置されている。蓋部2cには円形のランプ用窓部Lwが設けられており、加熱ランプ9の輻射熱はそのランプ用窓部Lwを介してSiウエハWに伝えられる。また、ベース部2aには、SiウエハWの温度を光学的に検出する温度センサ10が設けられている。この温度センサ10は、ベース部2aにおけるウエハ支持部材3に囲まれた円形プレート11において、その中心と周縁の一部を含み且つ所定の角度（例えば90度）をもった略扇形のセンサ設置領域内に複数組み込まれている。上述した空間Saは光学的には完全な閉空間となっており、光学式の温度センサ10による空間Saを利用したSiウエハWの温度検出が支障なく行える。

【0034】また、チャンバ2の側壁部2bには、ガス供給口12とガス排出口13とが対向して設けられている。ガス供給口12には、チャンバ2内におけるSiウエハW裏面側の空間Saの外部であるSiウエハW表面側の空間Sbに水素ガスGh（H<sub>2</sub>ガス；第1のガス）及び酸素ガスGo（O<sub>2</sub>ガス；第2のガス）を混合するように供給するための反応ガス供給系14（後述の図3参照）が接続されている。一方、ガス排出口13には、空間Sb内のガスをチャンバ2の外部に排出するための反応ガス排出系15（後述の図3参照）を構成するポンプ50が配管を介して接続されている。このポンプ50はチャンバ2内の空間Sa、Sbを減圧するものであり、ガス排出口13に接続された配管、すなわちガス排出経路には、チャンバ2内の圧力を検出する圧力センサ60が取り付けられている。

【0035】さらに、ベース部2aの円形プレート11には、ガス供給口16及びガス排出口17が設けられている。ガス供給口16には、空間Sa内に、例えば、酸素ガスと窒素ガス（N<sub>2</sub>ガス）との混合ガスGkを供給するための混合ガス供給系18が接続され、ガス排出口17には、空間Sa内のガスをチャンバ2の外部に排出するための混合ガス排出系19が接続されている。

【0036】またさらに、円形プレート11の周縁におけるセンサ設置領域を含む部位には、断面L字型の突起片20が設けられ、この突起片20の内側にガス供給口16が形成されている。また、円形プレート11においてその中心からガス供給口16の反対側にわずかにずれた位置にガス排出口17が形成され、ガス供給口16とガス排出口17との間にセンサ設置領域が設けられた構成となっている。これにより、ガス供給口16から導入された混合ガスGkは、円形プレート11におけるセン

サ設置領域全範囲の上方を通してガス排出口17から排出される。

【0037】図3は、図1に示す熱処理装置1におけるガス供給系等の構成を示すブロック図である。同図において、反応ガス供給系14（反応ガス供給部）は、水素ガス供給部14aと酸素ガス供給部14bとを備えたものである。水素ガス供給部14aは、水素ガス供給源21aと、チャンバ2のガス供給口12と水素ガス供給源21aとの間に設けられ、水素ガス供給源21aから空間Sb内に供給される水素ガスGhの流れをオン・オフするバルブ22aと、その水素ガスGhの流量を調整するマスフローコントローラ（以下、「MFC」という）23a（第1の流量調整部）とを有している。

【0038】また、酸素ガス供給部14bは、酸素ガス供給源21bと、チャンバ2のガス供給口12と酸素ガス供給源21bとの間に設けられ、酸素ガス供給源21bから空間Sb内に供給される酸素ガスGoの流れをオン・オフするバルブ22bと、その酸素ガスGoの流量を調整するMFC23b（第2の流量調整部）とを有している。そして、水素ガス供給部14aと酸素ガス供給部14bとは、バルブ22a、22bとガス供給口12との間で、例えば、T字管又はT字バルブ等により接合されており、ガス供給口12直前のこの接合部において、水素ガスGh及び酸素ガスGoが混合され、反応ガスXが空間Sb内に供給されるようになっている。

【0039】一方、反応ガス排出系15（減圧部）は、チャンバ2のガス排出口13に接続されたプレッシャコントロールバルブ（以下、「PCV」という）24と、このPCV24に接続されたポンプ50とを有している。ポンプ50は、スクラバScに接続されており、空間Sb内から排出されたガスはスクラバScへ送られる。

【0040】また、混合ガス供給系18は、酸素ガス供給源25及び窒素ガス供給源26と、チャンバ2のガス供給口16とこれらのガス供給源25、26との間に設けられ、これらのガス供給源25、26から空間Sa内に供給される混合ガスGkの流れをオン・オフするバルブ27と、空間Sa内に供給される酸素ガス及びN<sub>2</sub>ガスの流量をそれぞれ制御するMFC28、29とを有している。

【0041】他方、混合ガス排出系19は、チャンバ2のガス排出口17に接続され、空間Sa内からチャンバ2の外部に排出されるガスの流量を調整するニードルバルブ等のバルブ30と、このバルブ30の二次側に接続され、空間Sa内から排出されるガスの流れをオン・オフする主バルブ31と、この主バルブ31の二次側に並列に接続された補助バルブ32、33と、補助バルブ33の二次側に粒子捕集用のフィルタ34を介して接続され、空間Sa内から排出されるガスの流量を検出するマスフローメータ（以下、「MFM」という）35とを有



している。補助バルブ32の二次側及びMFM35の下流側はスクラバScとつながっており、空間Sa内から排出されたガスはスクラバScへ送られる。

【0042】補助バルブ32及びMFM35とスクラバScとの間のガス排出経路には、空間Sa内から排出されるガス中の酸素濃度を検出する濃度センサ36が設けられている。また、チャンバ2のガス排出口13とPCV24との間のガス排出経路には、空間Sb内から排出されるガス中の水素及び酸素濃度を検出する濃度センサ37が設けられている。

【0043】上記のMFM35、濃度センサ36、37及び圧力センサ60の検出値は、電気信号として制御装置38へ送られる。この制御装置38には、補助バルブ32、33の開閉を切り換えるためのオンオフの入力スイッチ39と、現在のプロセス状況を画面表示する表示部40とが接続されている。制御装置38は、MFM35、濃度センサ36、37の各検出信号及び入力スイッチ39の指示信号が入力され、これらの信号に基づいて所定の処理を行い、その処理結果を電気信号としてMFC23a、23b、28、29、補助バルブ32、33及び表示部40に出力する。また、図示していないが、制御装置38は、複数の温度センサ10の温度検出値に基づいて複数の加熱ランプ9を制御し、SiウエハWの温度制御を行う機能も有している。

【0044】次に、このような制御装置38の処理機能の一例について説明する。制御装置38は、反応ガス供給量設定部38aと、補助バルブ切換設定部38bと、混合ガス供給量設定部38cと、プロセス続行・中止判断部38dとを有している。

【0045】まず、反応ガス供給量設定部38aは、濃度センサ37及び／又は圧力センサ60の検出値に基づいて、MFC23a、23b及びポンプ50を制御し、空間Sb内に供給される水素ガスGh及び酸素ガスGoの流量を調整する。これにより、空間Sb内における水素ガスGhと酸素ガスGoとの混合割合（両ガスのそれぞれの分圧）、及び、反応ガスXの全圧が所定の値となるように調整される。なお、反応ガス供給量設定部38aの機能は、制御装置38ではなく、MFM23a、23b及び／又はポンプ50に設けてもよい。

【0046】また、補助バルブ切換設定部38bは、入力スイッチ39からの指示信号がオフのときには、補助バルブ32を開状態、補助バルブ33を閉状態にするような設定信号を補助バルブ32、33に出力し、指示信号がオンのときは、補助バルブ32を閉状態、補助バルブ33を開状態にするような設定信号を補助バルブ32、33に出力する。このように入力スイッチ39をオン・オフにするだけで補助バルブ32、33の開閉が自動的に切り換わる。

【0047】さらに、混合ガス供給量設定部38cは、MFM35の検出値に基づいてMFC28、29を制御

し、空間Sa内に供給される酸素ガス及び窒素ガスの流量を調整する。混合ガス供給量設定部38cは、空間Sa内に供給される混合ガスGkの流量と空間Sa内から排出されるガスの流量との差分を所定値にするための設定信号を生成してMFC28、29に出力する。なお、混合ガス供給量設定部38cの機能は、制御装置38ではなく、MFM35又はMFC28、29に設けてもよい。

【0048】またさらに、プロセス続行・中止判断部38dは、濃度センサ36、37及び圧力センサ60の各検出値に基づき、空間Sa内から排出されるガス中の酸素濃度、空間Sb内から排出されるガス中の酸素及び／又は水素濃度（両ガスの混合割合若しくは分圧）、並びに、反応ガス全圧が、それぞれ予め決められた設定値の範囲内にあるか否かを判断する。そして、各量が設定値の範囲を外れた時点で、SiウエハWの加熱処理を中止すべく、プロセス中止信号をMFC23a、23b、28、29に出力し、チャンバ2内にガスが供給されないようにする。

【0049】加えて、プロセス続行・中止判断部38dは、プロセスが中止されると、プロセス中止信号を表示部40にも出力し、プロセス中止情報を表示部40に表示させ、場合によっては警報を発生させる。なお、上記のプロセス中止信号を各加熱ランプ9に送出し、全ての加熱ランプ9の出力をオフにしてもよい。

【0050】次に、本発明の成膜方法に係る好適な実施形態として、以上のように構成された熱処理装置1を用いてSiウエハW上に酸化膜を形成させる処理方法について説明する。

【0051】まず、内部が不活性ガス等で置換又は未置換されたチャンバ2内に、搬送ロボット（図示せず）を用いて処理すべきSiウエハWを搬送する。SiウエハWとしては、予め希フッ酸等の洗浄剤で表面を洗浄したものをを用いることが望ましい。次に、チャンバ2を封止した状態、すなわち、バルブ22a、22b、27及び主バルブ31を閉じた状態でポンプ50を運転し、チャンバ2内を減圧する（減圧工程）。そして、以降の成膜処理においては、ポンプ50を常時運転して減圧状態を維持する。チャンバ2内が所定の圧力となった時点で、リフト部材7により3本の支持ピン8を上昇させてSiウエハWを持ち上げ、その後、支持ピン8を下降させてSiウエハWをウエハ支持部材3のリングフレーム6上に載置する（基体設置工程）。

【0052】次に、バルブ22a、22bを開き、制御装置38からMFC23a、23bに所定の流量設定信号を送出してチャンバ2内の空間Sbに水素ガスGh及び酸素ガスGoを連続的に供給する（反応ガス供給工程）。両者はチャンバ2のガス供給口12の直前で混合され、反応ガスXとして未反応の状態で空間Sb内のSiウエハ周辺を流通し、一部がガス排出口13から排気



される。

【0053】一方、バルブ27、30、主バルブ31、及び、補助バルブ33を開き、補助バルブ32を閉じ、制御装置38からMFC28、29に所定の流量設定信号を送出してチャンバ2内の空間Saに酸素ガス及び窒素ガスの混合ガスGkを連続的に供給する。混合ガスGkはガス供給口16から空間Sa内を流通し、一部がガス排出口17から排出される。このとき、空間Sa内は、SiウエハWの自重等により実質的に閉状態に維持されているため、空間Sa内の混合ガスGkが空間Sbに漏れるおそれは殆ど無い。

【0054】そして、MFM35の検出値を監視しながら、空間Sa内に供給されるガスの流量が空間Saから排出されるガスの流量よりも少なくなるように、バルブ30により空間Saからのガスの排出流量を調整する。これにより、ウエハ支持部材3とSiウエハWとの間に形成されたわずかな間隙を通して、空間Sb内の反応ガスXが空間Sa内に流れ込み、強制的な流体の閉空間が作られる。

【0055】次いで、上述の水素ガスGh、酸素ガスGo及び混合ガスGkの供給とほぼ同時に、駆動手段（図示せず）によりウエハ支持部材3を回転駆動させてSiウエハWを回転させると共に、複数の加熱ランプ9を点灯させる。これにより、SiウエハWの温度を室温から徐々に且つ急速に上昇させる（加熱工程）。

【0056】SiウエハWの温度が所定温度に達すると、空間SbにおけるSiウエハWの上方で反応ガスXが燃焼する。これにより、水、又は燃焼反応の素反応生成物である種々の化学種が生成し、SiウエハW表面全体がこれらの化学種によって曝される。このとき、SiウエハWを構成するSi結晶のSi-Si結合が解離し、Si原子が酸化されてSiO<sub>2</sub>が生じる。このような酸化反応はSiウエハWの界面から内部へ進行してSiO<sub>2</sub>膜が形成される。

【0057】一方、空間SaにおけるSiウエハW表面にも、自然酸化膜であるシリコン亜酸化物(SiO)の昇華を抑えるSiO<sub>2</sub>膜が形成される。このとき、定期的に入力スイッチ39をオンにして、空間Sa内から排出されたガスがMFM35を通るようにする。これにより、バルブ30にガス中の粒子等が付着及び堆積しても、空間Sa内から排出されるガスの流量と空間Sa内に供給される混合ガスGkの流量との差が所定値になるように混合ガスGkの供給流量が自動的に制御され、空間Sa内のガスが空間Sbへ流入することが十分に防止される。

【0058】その後、所定時間経過した時点で、SiウエハWの回転を停止させ、複数の加熱ランプ9の熱出力を所定のウエハ搬出温度（例えば、750℃）となるように制御すると共に、制御装置38からMFC22a、22b、28、29に流量ゼロ信号が送出され、チャン

バ2内への水素ガスGh、酸素ガスGo及び混合ガスGkの供給を停止する。SiウエハWの温度がウエハ搬出温度まで下降した後、図示しない搬送ロボットによりSiウエハWをチャンバ2の外部に取り出す。

【0059】ここで、水素ガスGhと酸素ガスGoとの混合割合としては、特に限定されるものではなく、水素ガスGhが約30vol%以上含まれると成膜速度が十分に高められるので好ましい。ただし、極く薄い酸化膜を成膜する場合には、成膜速度が大き過ぎて所望の膜厚を得難いおそれがあるので、あえて成膜速度を抑えるために、水素ガスGhの混合割合を好ましくは30vol%未満、より好ましくは0.1~20vol%、特に好ましくは0.5~5vol%とすると好適である。こうすれば、膜厚の均一性に優れた極薄膜を形成し易い利点がある。

【0060】また、SiウエハWの温度（成膜温度）としては、水素ガスGhと酸素ガスGoとの混合割合にもよるが、好ましくは、800~1100℃、より好ましくは850~1050℃であると好適である。成膜温度をこのような範囲とすれば、成膜速度が顕著に向上され得る。

【0061】さらに、反応ガスXの全圧、すなわち、空間Sb内の水素ガスGh及び酸素ガスGoの分圧の合計としては、好ましくは0.5~2kPa（約4~15Torr）、より好ましくは0.7~1.7kPa（約5~13Torr）、特に好ましくは0.8~1.5kPa（約6~11Torr）であると好適である。この圧力が0.5kPa未満であると、十分な成膜速度（反応効率）が得られないほどに水素ガスGh及び酸素ガスGoの濃度、ひいては両者の燃焼で生成する化学種の濃度が低下する傾向にある。一方、上記圧力が2kPaを超えても、成膜速度（反応効率）の低下が顕著となる傾向にある。これは、化学種の相互作用による失活が要因の一つであると考えられる。

【0062】以上説明したような熱処理装置1、及び、この熱処理装置1を用いた成膜方法によれば、チャンバ2内に収容されたSiウエハWの上方に水素ガスGhと酸素ガスGoとが混合されて流通される。SiウエハWは加熱ランプ9からの輻射熱によって加熱され、SiウエハWの直上では、水素ガスGhと酸素ガスGoとの燃焼反応及びその素反応が起り、水及び種々の化学的に活性な反応種（化学的活性種）が生成する。SiウエハW表面は、これらの化学的活性種に曝され、SiウエハWの界面（最表面）にこれらの化学的活性種が到達する。SiウエハW界面では、Si-Si結合が解離し、生成した結合手を有するケイ素原子と化学的活性種との反応によりSiO<sub>2</sub>膜が形成される。

【0063】このとき、SiウエハWの直上での燃焼反応に起因して化学的活性種が有するエネルギーが、Si-Si結合の解離反応に付与されると考えられ、その結

果、解離反応が促進され、界面の酸化膜の生成効率が高められる。すなわち、 $\text{SiO}_2$ 膜形成の活性化エネルギーが見かけ上低減されると考えられる。また、酸化因子である化学的活性種は、界面から徐々に内部へ拡散していき、 $\text{SiO}_2$ 膜が界面から内部に向かって成長する。酸化因子の振る舞いは、従来のドライ酸化や外部燃焼法によるウェット酸化とは異なると推測され、酸化因子の拡散性及び反応性が極めて高められると考えられる。その結果、 $\text{SiO}_2$ 膜の成膜速度が格段に向上される。

【0064】また、 $\text{Si}$ ウエハWの表面全体（バルク）が、高濃度の化学的活性種に曝され、化学的活性種と $\text{Si}$ との化学反応の均質性及び反応確率が高められるので、成膜された $\text{SiO}_2$ 膜の膜厚の均一性及び再現性が十分に優れたものとなる。さらに、 $\text{Si}$ ウエハWの直上、つまり $\text{Si}$ ウエハWの周囲近傍で水素ガスGhと酸素ガスGoとを燃焼せしめるので、従来の外部燃焼法によるウェット酸化のような燃焼炉が必要ない。同様に、従来のラジカル酸素による成膜のようにラジカルを発生させる装置が必要ない。よって、それらの従来の方法及び装置に比して、装置構成を簡略化できる。

【0065】しかも、外部燃焼法によるウェット酸化のように、酸化因子である水を $\text{Si}$ ウエハWから離れた場所で生成させて $\text{Si}$ ウエハW上へ移送しないので、 $\text{Si}$ ウエハWの全体の酸化反応の均質性が向上される。したがって、膜厚の均一性に優れた酸化膜を成膜するのに十分な反応制御性を発現できる。

【0066】さらに、水素ガスGhと酸素ガスGoとの混合割合として、水素ガスGhを約30vol%以上含むようにすれば、成膜速度が十分に向上され、 $\text{Si}$ ウエハWの酸化膜形成における生産効率を高めることが可能となる。一方、水素ガスGhの混合割合を30vol%未満とすれば、所望の膜厚に応じた成膜速度を適宜選択できるので、膜厚への対応性に優れ、均一性に優れた極薄膜を形成できる。

【0067】またさらに、 $\text{Si}$ ウエハWの温度（成膜温度）を800～1100℃とすれば、成膜速度が顕著に向上され得るので、 $\text{Si}$ ウエハWの酸化膜処理における生産効率を一層向上できる。加えて、反応ガスXの全圧を0.5～2kPa（約4～15Torr）とすることにより、燃焼反応で生成する化学的活性種の濃度が高められるとともに、化学的活性種同士の相互作用による失活が抑制されるので、十分な成膜速度（反応効率）が達成され易くなる。

【0068】しかも、空間Sa内からのガスの排出流量が空間Sa内への酸素含有ガスの供給流量よりも多くなるようにバルブ30又はMFC28、29を操作するようにしたので、空間Sa内の混合ガスGkが空間Sb内に入り込んで $\text{Si}$ ウエハWの $\text{SiO}_2$ 膜の成膜に悪影響を及ぼすことが十分に防止される。また、ガス供給口16及びガス排出口17を、チャンバ2のベース部2aに

センサ設置領域を挟むように設けたので、各温度センサ10の端子部に閉塞物が存在しても、その閉塞物はガスと一緒に流されてガス排出口17から排出される。よって、温度センサ10による温度検出の安定性を向上できる。

【0069】次に、熱処理装置1を用いた成膜方法に係る他の実施形態について説明する。本実施形態では、上述した実施形態の反応ガス供給工程における成膜初期の段階において、反応ガスX中の水素ガスGhの含有割合を約数vol%として成膜速度を抑えた状態で界面の成膜を行う。次いで、所定時間経過後、図3に示すMFC23a、23bを制御し、空間Sb内の反応ガスXの全圧を一定に保持しつつ、水素ガスGhの含有割合が約30～35vol%となるように、水素ガスGh及び酸素ガスGoの流量を変化させる。このとき、加熱ランプ9による $\text{Si}$ ウエハWの加熱は続行する。

【0070】このような成膜方法によれば、 $\text{Si}$ ウエハW界面に均一性に一段と優れた $\text{SiO}_2$ 層をできるとともに、界面より内部の成膜の成膜速度を増大させて全体の成膜を迅速に実施できる。よって、生産効率の低下を招くことなく、優れた特性を有する界面の酸化膜を得ることができ、このように酸化膜が成膜された半導体デバイスの特性及び生産性の向上が両立され得る。

【0071】図14（A）～（E）は、本発明による半導体装置の好適な一実施形態の製造工程を順次示す模式断面図である。まず、所定の表面不純物準位（例えば、 $10^{17}\text{cm}^{-3}$ オーダー）を有するP型のシリコン基板81の表面に、熱酸化によって形成されたトンネル酸化膜82（例えば膜厚10nm）、及び、CVD法及び所定濃度のリン注入によって形成されたN型のポリシリコン膜83（例えば膜厚150nm）が積層された被処理基体（図14（A）参照）を準備する。

【0072】この被処理基体のポリシリコン膜83上に、成膜炉としての電気炉（Furnace）内で、高温気相成長（HTO）法により膜厚が例えば5nm程度の酸化ケイ素膜841を形成する。その上に、熱CVD法、減圧気相成長（LPCVD）法等により膜厚が例えば15nm程度の窒化ケイ素膜842（窒化膜）を形成する（図14（B）参照）。

【0073】次に、この被処理基体を図1及び2に示す熱処理装置1に導入し、上述した本発明による成膜方法における減圧工程、加熱工程及び反応ガス供給工程を実施する。これにより、窒化ケイ素膜842の表面は、水及び種々の化学的に活性な反応種（化学的活性種）に曝され、窒化ケイ素膜842中のSi-N結合が解離し、生成した結合手を有するケイ素原子と化学的活性種との反応により酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）が生成される。この反応は、酸化因子の拡散過程によって窒化ケイ素膜842の内部へ進行し、所定時間の成膜によって酸化ケイ素膜843（酸化膜）が形成される（図14（C）参

照)。

【0074】次いで、このように形成された酸化ケイ素膜841、窒化ケイ素膜842及び酸化ケイ素膜843から成るいわゆるONO構造を有する絶縁膜84(電極間絶縁膜)上に、CVD法によりポリシリコン膜を成膜した後、これにリン拡散を行ってポリシリコン膜85を形成する(図14(D)参照)。ここで、このポリシリコン膜85上にタングステンシリサイド、チタンシリサイド等のシリサイド膜を更に成膜してもよい。

【0075】それから、図示しないフォトレジスト膜の所定形状のパターニングを行い、ポリシリコン膜85、絶縁膜84、ポリシリコン膜83及びトンネル酸化膜82を順次エッチングし、フォトレジスト膜を除去する。更に、露出したシリコン基板81の所定部に、通常の方法でリンイオンの注入及び熱処理を行ってソース領域91を形成し、一方、シリコン基板81の所定部にヒ素イオンの注入及び熱処理を行ってドレイン領域92を形成する(図14(E)参照)。この後、所定の各種接続線や他の絶縁膜等の形成を行うことにより、エッチングされたポリシリコン膜83、85をそれぞれ浮遊ゲート電極(図中、符号83を付す)及び制御ゲート電極(図中、符号85を付す)とする不揮発性メモリ100(半導体装置)が作製される。

【0076】次に、図15~19により、本発明による半導体装置の他の実施形態及びその製造方法について説明する。図15は、本発明による半導体装置に係る他の実施形態の一部を示す模式平面図であり、図16及び17は、図15に示す各矢視における模式断面図である。

【0077】図15~17に示すように、不揮発性メモリ200は、1ビットのメモリセルが所定の表面不純物濃度(例えば、 $10^{17}\text{cm}^{-3}$ オーダー)を有するP型のシリコン基板51上に形成された一つのEEPROMから構成されている。このメモリセルは、シリコン基板51表面の素子形成領域に形成されたN型のソース領域61及びN型のドレイン領域62と、その素子分離領域に形成されたフィールド酸化膜72と、シリコン基板51上に順次積層されたトンネル酸化膜52、浮遊ゲート電極53、絶縁膜54(電極間絶縁膜)及び制御ゲート電極55とから成るものである。

【0078】以下、このように構成された不揮発性メモリ200を製造する方法の一例を説明する。図18

(A)~(E)、図19(A)~(E)及び図20

(A)~(E)は、本発明による半導体装置に係る他の実施形態の製造工程を順次示す模式断面図であり、図15に示す各矢視における模式断面図である。

【0079】まず、P型のシリコン基板51表面の所定方向(例えば面方位(100)の横方向)に所望の間隔を有し、その所定方向に直交する方向(例えば面方位

(100)の縦方向)に延在する格子縞状の素子分離領域に、所定膜厚(例えば500~600nmのLOCO

S型のフィールド酸化膜72を形成する。また、素子分離領域間の素子形成領域に、例えば熱酸化により所定膜厚(例えば10nm程度)のトンネル酸化膜52を形成する。

【0080】次いで、CVD法により所定膜厚(例えば100~150nm程度)のポリシリコン膜を成長させ、このポリシリコン膜に対してリンイオンを所定濃度となるように注入し、浮遊ゲート電極53となるN型のポリシリコン膜(以下、「ポリシリコン膜53」と記す)を形成する(各図(A)参照)。さらに、このポリシリコン膜53の表面を所定量研磨してレベル調整を行い、フィールド酸化膜72上のポリシリコン膜53を除去し、フィールド酸化膜72間にポリシリコン膜53が配置されるようにする(各図(B)参照)。

【0081】その後、図14に示す絶縁膜84を形成すると同様の方法により、絶縁膜54を形成する。すなわち、まず、所定膜厚(例えば5nm程度)の酸化ケイ素膜、及び、所定膜厚の膜厚(例えば15nm程度)の窒化ケイ素膜(窒化膜)を、それぞれHTO法、及び、熱CVD法又はLPCVD法によって順次成膜する。次に、この窒化ケイ素膜を本発明による成膜方法によって酸化し、窒化シリコンの一部を酸化ケイ素へと化変させ、窒化ケイ素膜上に所定膜厚(例えば5nm)の酸化ケイ素膜(酸化膜)を形成する。これにより、ONO構造を有する絶縁膜54が形成される。

【0082】次いで、この絶縁膜54上に、所定膜厚(例えば100~150nm程度)のポリシリコン膜を成長させ、これにリン拡散を行って制御ゲート電極55となる低抵抗のポリシリコン膜(以下、「ポリシリコン膜55」と記す)を形成する(各図(C)参照)。なお、ポリシリコン膜55の表面にタングステンシリサイド、チタンシリサイド等をスパッタすることにより、ポリシリコン/シリサイド積層膜としてもよい。

【0083】次に、所定のパターンを有するフォトレジスト膜を成膜し(図示せず)、これをマスクにして、ポリシリコン膜55、絶縁膜54、ポリシリコン膜53を順次異方性エッチングする(各図(D)参照)。これにより、ポリシリコン膜53、55の残存部分が浮遊ゲート電極53及び制御ゲート電極55となる。さらに、プラズマアッシング等によってフォトレジスト膜を除去し、トンネル酸化膜52の露出部位をエッチングした後、浮遊ゲート電極53及び制御ゲート電極55の側面に所定膜厚(例えば10nm程度)の酸化ケイ素膜(図示せず)を熱酸化等により形成する。

【0084】それから、所定パターンを有するフォトレジスト膜(図示せず)を成膜しフィールド酸化膜72の露出部位をエッチングした後、露出したシリコン基板51の部位にリン及びヒ素イオン注入を行う。このフォトレジスト膜パターンを除去してから熱処理を行うことによりソース領域61を形成する。続いて、先とは異なる

所定パターンを有するフォトリソ膜（図示せず）を成膜しフィールド酸化膜の露出部にヒ素イオンを注入する。このフォトリソ膜パターンを除去してから熱処理を行うことによりドレイン領域62を形成する（各図（E）参照）。

【0085】その後、層間絶縁膜（図示せず）を形成し、ドレイン領域62に通じる接続線用のコンタクト59を形成し、さらに、接続線の形成等を行って不揮発性メモリ（セル）200を作製する。

【0086】このような本発明による半導体装置の製造方法の実施形態及びこれによって製造された不揮発性メモリ100、200においては、特に、絶縁膜54、84の特性を以下の点において改善できる。まず、本発明による成膜方法を用いて窒化膜を酸化する際の成膜速度は、従来のウェット酸化よりも格別に高められることが確認された。しかも、成膜温度をウェット酸化より低くしても、同様な傾向が認められた。

【0087】これは、上述したSiウエハの酸化と同様に、窒化ケイ素膜842直上での燃焼反応に起因して化学的活性種が有するエネルギーが、Si-N結合の解離反応に付与されると考えられ、その結果、解離反応が促進され、界面の酸化ケイ素膜843の生成効率が高められることによると考えられる。すなわち、窒化ケイ素膜842の酸化ケイ素膜843への化学変化の活性化エネルギーが見かけ上低減されると推定される。

【0088】また、酸化因子である化学的活性種は、界面から徐々に内部へ拡散していき、酸化ケイ素膜843が界面から内部に向かって成長する。このとき、従来のウェット酸化に比して、酸化因子の拡散性及び反応性が極めて高められており、その結果、酸化ケイ素膜843の成膜速度が格段に向上されると考えられる。ただし、作用はこれに限定されるものではない。

【0089】このように、従来に比して成膜温度を下げても酸化ケイ素膜843の成膜速度を向上できるので、シリコン基板51、81への入熱量、つまりシリコン基板51、81の熱負荷を格段に低減できる。したがって、シリコン基板51、81への熱応力が軽減され、それによる歪みの蓄積や残留応力を十分に減少できる。その結果、シリコン基板51、81に反り等の形状変化、変形等が生じることを十分に抑制でき、不揮発性メモリ100、200の信頼性を向上できる。しかも、絶縁膜54、84の成膜時間を短縮できるので、作業工数を低減可能である。

【0090】さらに、従来のウェット酸化では、成膜温度に制約がある場合に長時間に及ぶ成膜が必要であったので、成膜下部のポリシリコン結晶が変化し、トンネル酸化膜の寿命が低下する傾向にあった。これに対し、本発明では、上述の如く比較的低温且つ短時間の熱処理で絶縁膜54、84を形成できるので、浮遊ゲート電極53、83のポリシリコン構造の変化（結晶性等）及びト

ンネル酸化膜52、82の劣化を十分に防止できる。これにより、不揮発性メモリ100、200の書換え信頼性を改善でき、書換え回数を増大し得る。或いは、書換え回数の低下を抑制できる。

【0091】また、本発明によって酸化ケイ素膜843を形成すれば、窒化ケイ素膜842上にCVD法（HTO法）によって酸化ケイ素膜を成膜する方法、すなわち、各層を積層して三層構造を形成するのに比して、積層する工程の一つ省略できる。これにより、CVD法のみによって絶縁膜54、84を形成する場合に比して生産性を向上でき、より具体的には装置規模の軽減、それによるコスト低減、工程の簡略化を達成し得る。また、CVD法に比して、膜中のパーティクルを低減できる利点がある。

【0092】さらに、絶縁膜54、84の膜厚のばらつきは、酸化ケイ素膜841及び窒化ケイ素膜842の二層のみのばらつきだけに左右される。これに対し、窒化ケイ素膜842上に更に酸化ケイ素膜を積層するCVD法によれば、絶縁膜54、84の膜厚のばらつきは三層の膜厚のばらつきを含むこととなる。よって、CVD法のみによって成膜された絶縁膜に比して膜厚の均一性を向上できる。したがって、絶縁膜54、84の膜厚をより薄くすることができ、半導体装置（デバイス）の微細化に十分に対応し得る。

【0093】またさらに、CVD法では、膜質をコントロールするのに原料ガスと成膜温度といった複数の製造パラメータを制御する必要があるが、本発明による酸化ケイ素膜843の形成処理においては、成膜反応が拡散によって律速されるので、温度のみを制御すればよい。よって、酸化ケイ素膜843の膜質の制御性を改善できる。これにより、絶縁膜54、84の薄膜化を簡易且つ確実に実施でき、しかも、膜厚の均一性の低下を一層防止できる。

【0094】以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はこれらの実施形態に限定されないことは言うまでもない。例えば、空間Sbに供給する第1のガスとしてメタンガス等の分子内に水素を含有する有機物ガスを用いてもよく、第1のガスと第2のガスの反応によってエネルギーが発生するガスであれば、被処理基体の種類や所望の薄膜の形成に適しガスを適宜選択可能である。また、水素ガスGhと酸素ガスGoとをガス供給口12の直前で混合せずに、両者のガスをガス供給口12から独立にチャンバ2内へ導入してチャンバ2内で混合するようにしてもよい。

【0095】さらに、空間Saに供給される混合ガスGkとして、酸素ガス及び窒素ガスの代りに、酸素ガス等とアルゴン（Ar）等の希ガスとの混合ガスを使用してもよく、空間Sbに供給する第1のガス及び第2のガスと同様の混合ガスを用いても構わない。またさらに、チャンバ2内に空間Saを形成すること、及び／又は、混

合ガスGkを空間Saに供給して流通させることは必ずしも必要ない。この場合、ウエハ支持部材3の代りに通常のサセプタを用いてSiウエハWを支持してもよく、加熱ランプ9の代りにこのサセプタにヒーター等の加熱源を設けて加熱部としてもよい。このようなサセプタは支持部と加熱部とを兼ねるものとなる。さらにまた、空間Saに混合ガスGkを供給しない場合には、SiウエハWをウエハ支持部材3に載置してから、チャンバ2内を減圧してもよい。

【0096】また、バルブ30及びMFC28、29のいずれか一方のみ設けてもよく、或いはSiウエハWの自重等により空間Sa内の混合ガスGkが空間Sbに殆ど漏れないような場合には、そのような手段は特に無くても構わない。さらに、入力スイッチ39を設けずに、補助バルブ32、33の開閉を手動で個々に切り換えるようにしてもよい。またさらに、混合ガス排出系19に2本の排出ラインを設けたが、排出ラインは1本であってもよい。さらにまた、濃度センサ36、37は、場合によっては無くても構わない。

【0097】また、浮遊ゲート電極53、83となるポリシリコン膜を成膜する前に、シリコン基板51、81にソース領域61、91及びドレイン領域62、92を予め形成してもよい。さらに、絶縁膜54、84は、ONOの3層構造を有するIPD（InterPolyDielectric）膜に限られるものではなく、少なくとも一つの窒化膜と、この窒化膜の酸化によって窒化膜と連続的に形成される少なくとも一つの酸化膜を有するものであればよい。

【0098】またさらに、本発明の半導体装置の製造方法は、不揮発性メモリ100、200の製造に限定されるものではなく、窒化膜を含む電極間絶縁膜を有する半導体装置のその電極間絶縁膜を形成するのに広く適用できるものである。さらにまた、本発明の半導体装置は、不揮発性メモリ100、200に限定されず、本発明の成膜方法によって形成された電極間絶縁膜を有するもの、及び、本発明の半導体製造方法によって製造された半導体装置であればよい。

【0099】このような他の半導体装置としては、例え

ば、IPD膜を図14に示す絶縁膜84と同様に形成したこと以外は、特開平11-265987号公報に記載の不揮発性メモリの製造方法と同様にして製造した不揮発性メモリが挙げられる。また、更に他の半導体装置としては、浮遊ゲートと制御ゲート電極の間に配置されたシリコン酸化膜の代りに、図14に示す絶縁膜84と同様の構造を有する絶縁膜を配置したこと以外は、特開平7-312394号公報に記載の不揮発性メモリと同等の構造を有する不揮発性メモリが挙げられる。

【0100】また、不揮発性メモリのセル構造としては、いわゆる、三層ポリシリコン型、NOR型、DINOR型、AND型、NAND型、SEEQ型、ACEE型、Sandisk型、SST型等の何れでも構わない。さらに、本発明による半導体装置は、EEPROM等の不揮発性メモリに限られず、本発明の成膜方法によって形成された電極間絶縁膜を有するものであれば、例えばコンデンサ等でもよい。またさらに、熱酸化の代りに本発明による成膜方法を用いてもよい。

【0101】

【実施例】以下、実施例により本発明の内容をより具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0102】〈実施例1及び2〉被処理基体としてSi（結晶方向、面方位：100）ウエハ（有効面の直径：200mm）を用い、このSiウエハの表面を希フッ酸で洗浄する前処理を行った後、図1に示す構成の熱処理装置1のチャンバ2内に收容し、ウエハ支持部材3上に載置した。チャンバ2内を減圧した後、チャンバ2内に反応ガスとしての酸素ガス及び水素ガスを連続的に供給しながら、Siウエハを上面から加熱ランプにより急速加熱し、所定の成膜温度とした。成膜温度は、光学式のセンサを用い、Siウエハの裏面から半径方向に6箇所測定し、これらの温度測定値に基づきSiウエハ面の温度の均一性を制御した。各実施例における反応ガスの全圧、及び、酸素ガスと水素ガスとの混合割合を表1に示す。

【0103】

【表1】

	反応ガス割合(vol%)		反応ガス全圧
	H <sub>2</sub> ガス	O <sub>2</sub> ガス	
実施例1	2	98	1.33kPa (10Torr)
実施例2	33	67	1.33kPa (10Torr)
比較例1	0	100	1.33kPa (10Torr)
比較例2	0	100	1.01kPa (7.60Torr)

【0104】そして、表1に示す反応ガス条件で、成膜時間（酸化時間）及び成膜温度を種々変化させて酸化膜としてのSiO<sub>2</sub>膜を形成させた。成膜終了後、Siウエハの膜厚（酸化膜の厚さ）を測定した。その結果、周

辺部3mm排除、49点円形測定条件において、平均値に対する標準偏差（3σ）は、実施例1及び2ともに、いずれの酸化時間及び成膜温度の場合にも0.5%以下であった。このように本発明によれば、十分な膜厚均一

性を達成できることが確認された。また、同形状のSiウエハ5000枚に対して同様の酸化処理を行い、同様の膜厚測定を実施した。その結果、同じ酸化時間における膜厚の平均値のばらつきは1.5%以下(3 $\sigma$ 標準偏差)であった。このことから、本発明によれば、極めて優れた膜厚の再現性が得られることが確認された。

【0105】〈比較例1及び2〉反応ガスとして酸素ガスのみを用い、反応ガス全圧を表1に示す条件とし、酸化時間及び成膜温度が一部異なること以外は、実施例1及び2と同様にしてSiウエハ表面の酸化処理を実施した(RTOプロセス)。成膜終了後、実施例1及び2と同様に膜厚の均一性及び再現性を評価した結果、比較例1及び2ともに、いずれの成膜時間及び成膜温度の場合にも、実施例同様の標準偏差であった。これより、本発明の成膜方法及び装置は、従来のドライ酸化と同等の膜厚均一性及び再現性を有することが確認された。

【0106】〈成膜時間と酸化膜厚さに関する考察〉図4は、実施例1及び比較例1における成膜時間と膜厚との関係を示すグラフである。曲線L1、L2は、それぞれ実施例1及び比較例1のデータに関数フィッティングした曲線を示す。この図より、実施例1の成膜速度(酸化速度)は、比較例1の約4倍強であり、本発明の成膜方法は、従来のドライ酸化に比して酸化反応性が著しく増大していることが判明した。

【0107】ここで、本発明者らは、実施例1における水素ガス(2vol%)が全て水に転化された場合の成膜速度の増大を、一般に受容されているDeal-Grove(文献:B. E. Deal, and A. S. Grove, J. Appl. phys., 36, (1965) 3770)の反応モデル(以下、「Deal-Groveモデル」と称する)により推測しようと試みた。しかし、この反応モデルに従った場合、実施例1及び比較例1の全圧条件下で見られる成膜速度の増大は、比較例1のようなドライ酸化、及び、外部燃焼法によるウェット酸化の両者ともに、非常に小さい結果(0.1nm以下)となった。このことより、Deal-Groveモデルでは、比較例1に対する実施例1の成膜速度の増大を説明できないこ

とが判明した。

【0108】そこで、次に、実施例1及び2における酸化膜形成が、このDeal-Groveモデルに従うか否かを、Kamigakiの手法(文献:Y. Kamigaki, and Y. Itoh, Lpn. Appl. Phys., 48 (1977) 2891)に基づいて検討した。図5～7は、それぞれ比較例2、実施例1及び2における成膜時間と膜厚との関係を示すグラフである。各図に示す複数の曲線は、異なる成膜温度条件における結果を示すものである。ここで、上述したDeal-Groveモデルは、一般に下記式(1)；

$$D^2 + AD = B(t + \tau) \quad \dots (1)$$

で表される。式中、 $t$ は成膜時間(酸化時間)を示し、 $D$ は膜厚を示し、 $B$ はグラフの放物線領域での速度定数を示し、また、 $A/B$ の値はグラフの直線領域における速度定数を表し、 $\tau$ は初期酸化の時間補正值を示す。

【0109】一方、図5～7に示す各グラフは、いずれも下記式(2)；

$$t = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 \quad \dots (2)$$

[式中、 $t$ は成膜時間(酸化時間)を示し、 $d$ は膜厚を示し、 $a_0$ 、 $a_1$ 及び $a_2$ は定数を示す。]で表される二次関数によって良く近似される。最小二乗フィッティングにおける相関係数は、実施例1及び2(図6及び7)の場合に0.994～1.000であり、比較例2の場合に0.998～1.000と非常に高い相関が得られた。

【0110】上記式(2)のフィッティングによって得られる各定数の逆数のうち、 $1/a_1$ 及び $1/a_2$ は、式(1)に示すDeal-Groveモデル式における $B$ 値及び $B/A$ 値にそれぞれ相当するものである。ここで、図5～7に示すデータへ式(2)をフィッティングして得た $1/a_1$ 及び $1/a_2$ の値と、上述したDeal-Groveの $B$ 値及び $B/A$ 値の文献値とを表2に示す。なお、表中の「DG」は、Siウエハ(結晶方向、面方位:111)に対し反応ガス全圧101kPa(760Torr)におけるDeal-Groveの文献値を示す。

【0111】

【表2】

	$1/a_2$ (nm <sup>2</sup> /min)	$B$ (nm <sup>2</sup> /min)	$1/a_1$ (nm/min)	$B/A$ (nm/min)
比較例2	2.85	—	8.02	—
実施例1	0.95	—	5.63	—
実施例2	3.33	—	17.29	—
DG(ドライ)	—	2.70	—	5
DG(ウェット)	—	86.6	—	76

【0112】このように(111)方向(面方位)のSiウエハとの比較であるが、表2より、比較例2の $1/a_1$ 及び $1/a_2$ は、Deal-Groveモデルのドライ酸化とほぼ同等の値となった。これに対し、実施例2の $1/a_1$ 及び $1/a_2$ は、比較例2のそれらに比して有意に大き

な値であった。

【0113】Deal-Groveモデルによれば、上述した $B$ 値は、反応ガス濃度に対して比例関係にある。そこで、実施例1及び2における水素ガスが全て水に転化したと仮定し、実施例1及び2の $1/a_2$ 値(表2よりそれぞれ



0.95及び3.33)を、Deal-Groveモデルの反応ガス全圧101kPa(760Torr)に相当する値

・実施例1(水素ガス2vol%、全圧0.133kPa(10Torr))の $1/a_2$ 値のDG相当値= $0.95 \times 760 / 10 / 0.02 = 3610 (\text{nm}^2/\text{min})$  … (3)

・実施例2(水素ガス33vol%、全圧0.133kPa(10Torr))の $1/a_2$ 値のDG相当値= $3.33 \times 760 / 10 / 0.33 = 767 (\text{nm}^2/\text{min})$  … (4)

【0114】得られたこれらの値は、表2に示すDeal-Groveモデルのウェット酸化のB値86.6( $\text{nm}^2/\text{min}$ )より大きい。Deal-GroveモデルのB値の増大は、反応に与する反応種の反応ガスからの供給量が増大したか、或いはウエハ中への反応種の拡散定数が大きいことを意味している。これを勘案すれば、上記式(3)及び(4)の結果は、実施例1及び2における成膜反応とDeal-Groveモデルのウェット酸化反応との反応機構が互いに異なることを示唆するものであると考えられる。

$$n = 1 + (2 \cdot a_2 \cdot X) / (a_1 + 2 \cdot a_2 \cdot X) \quad \dots (6)$$

で求められる(上述のDeal-Groveの文献参照)。

【0116】この式(6)より得られたn値を図8及び9に示す。図8は、比較例2で成膜した酸化膜厚さXに対するn値を示すグラフである。また、図9は、実施例1及び2で成膜した酸化膜厚さXに対するn値を示すグラフである。図中の各曲線は異なる成膜温度で成膜した酸化膜に対応する。

【0117】図8より、ドライ酸化による比較例2の場合、n値は1～2の範囲にあり、Deal-Groveモデル(すなわち式(1))に従うことが確認された。一方、実施例1及び2のn値はデータの殆どが1～2の範囲にあるが、実施例2(水素ガス33vol%)で成膜温度が850℃及び1000℃においては2以上の値となり、Deal-Groveモデルに従わないことが確認された。

【0118】次いで、n値が1～2の範囲にある成膜条件について、図5～7より求めた二次の近似式(式

を、下記式(3)及び(4)により計算した。

【0115】次に、図5～7で得た式(2)の関数形を有する近似曲線を用い、比較例2並びに実施例1及び2で形成された酸化膜の成膜速度に対して乗数の解析を行った。まず、成膜速度の変化を下記式(5)；

$$dx/dt = 1 / (x^{n-1}) \quad \dots (5)$$

【式中、dx及びdtはそれぞれ膜厚及び成膜時間の微小増分を示し、nは乗数を示す。】で表したとき、式中のn値は下記式(6)；

(2)から得られた $1/a_2$ 、 $1/a_1$ の値を成膜温度の逆数に対してプロットし、各条件における酸化膜生成反応における活性化エネルギーを求めた。図10は、実施例1及び2並びに比較例1における成膜温度T(K)の逆数に対する $1/a_2$ の変化を示すグラフである。また、図11は、実施例1及び2並びに比較例1における成膜温度T(K)の逆数に対する $1/a_1$ の変化を示すグラフである。図中、直線L3及びL6は実施例1の結果を示し、直線L4及びL7は実施例2の結果を示し、直線L5及びL8は比較例2の結果を示す。

【0119】図10及び11の各直線の傾きから得られた反応の活性化エネルギーを表3に示す。あわせてDeal-Groveの文献値を表3に示す。

【0120】

【表3】

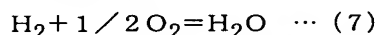
	1/a <sub>2</sub> に関する 活性化エネルギー		1/a <sub>1</sub> に関する 活性化エネルギー	
	( $\times 10^{-10}$ nJ)	(eV)	( $\times 10^{-10}$ nJ)	(eV)
比較例2	3.84	2.40	2.76	1.72
実施例1	2.13	1.33	-0.08	-0.05
実施例2	2.39	1.49	0.54	0.34
DG(ドライ)	1.99	1.24	3.20	2.00
DG(ウェット)	1.14	0.71	3.14	1.96

【0121】ここで、直線領域の活性化エネルギー、すなわち $1/a_1$ に関する活性化エネルギーは、SiウエハのSi-Si結合の解離エネルギーに等しいと考えられ、DG(ドライ)及びDG(ウェット)ともにほぼ同じ値、約 $3.2 \times 10^{-10}$  nJ(約2 eV)を示している。これに対し、比較例2における $1/a_1$ に関する活性化エネルギーは、表3に示す如く $2.76 \times 10^{-10}$

nJ(1.72 eV)であり、DG(ドライ)及びDG(ウェット)の値に近い値であった。一方、実施例1及び2における $1/a_1$ に関する活性化エネルギーは、それぞれ $-0.08 \times 10^{-10}$  nJ(-0.05 eV)及び $0.54 \times 10^{-10}$  nJ(0.34 eV)であり、DG及び比較例2の値に比してかなり小さい値であった。

【0122】このような実施例における $1/a_1$ に関す

る活性化エネルギーの低下は、例えば、以下のように考えられる。水素ガスと酸素ガスから水が発生する反応（下記式（7））；



で表される反応の反応熱は、 $\text{H}_2$  1モルあたり  $19.9 \times 10^{-10} \text{ nJ}$  ( $12.4 \text{ eV}$ ) であり、これは上述した Si-Si 結合の解離エネルギーよりも遥かに大きな値である。

【0123】本発明によれば、チャンバ内に供給された水素ガスと酸素ガスとの反応は、選択的に加熱された Si ウエハ上で起り、Si ウエハ表面は、バルク（全体）として、両者の燃焼反応中に発生する種々の化学的活性種に曝されることとなる。これらの化学的活性種は、Si ウエハ界面に到達し、Si と反応する際に Si-Si 結合の解離反応にエネルギーを付与し、この解離反応の見かけの活性化エネルギーを低下させていると推定される。ただし、作用はこれに限定されるものではない。

【0124】また、表3より、 $1/a_2$ に関する活性化エネルギーについては、実施例1及び2は比較例2に比して小さな値となった。 $1/a_2$ に関する活性化エネルギーは放物線領域の活性化エネルギーであり、酸化因子の酸化膜中の拡散過程に支配される値である。よって、実施例と比較例とでは反応ガスが異なるので両者の拡散反応の作用機序は当然異なると考えられる。

【0125】ここで、図11より求まる  $1/a_1$  に関する活性化エネルギーの値（表3参照）は、実施例と比較例とで異なるので、本発明の成膜方法（実施例）における拡散因子は、従来のドライ酸化（比較例）の酸化因子である酸素と同等の直線速度定数を有する水であるとは考え難い。また、ラジカル酸素を用いた酸化膜の成膜においては放物線領域の反応速度定数の活性化エネルギーが低下する傾向が報告されており（文献：森岡あゆ香ら、応用物理学会 薄膜表面物理分科会主催特別研究会 “極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性” 予稿集（1998）JSAP Catalogue 参照）、実施例における  $1/a_1$  及び  $1/a_2$  に関する活性化エネルギーの値は、ラジカル酸素のような高い反応性を有する活性種の存在を示唆すると考えられる。

【0126】〈実施例3〉水素ガス及び酸素ガスの分圧（すなわち反応ガスの混合割合）並びに反応ガス全圧を種々変化させたこと以外は、実施例1及び2と同様に Si ウエハ表面に酸化膜を形成させた。成膜時間に対する酸化膜厚さのデータから、上述したのと同様に  $1/a_2$  値を求めた。

【0127】〈反応ガス圧力に関する考察〉図12は、実施例3における反応ガス分圧に対する  $1/a_2$  値の変化を示すグラフであり、 $1/a_2$  値の各反応ガス濃度依存性を示すものである。図中、直線 L9 及び L10 は、水素ガス分圧に対する結果を示し、それぞれ成膜温度が  $1050^\circ\text{C}$  及び  $1100^\circ\text{C}$  の場合を示す。また、直線 L

11 は酸素ガス分圧に対する結果を示し、この場合の成膜温度は  $1100^\circ\text{C}$  である。図より、 $1/a_2$  値は酸素ガス分圧には殆ど依存せず（直線 L11 の傾きは 0.06）、水素ガス分圧のほぼ  $1/2$  乗に比例する（直線 L9 及び L10 の傾きは、それぞれ 0.499 及び 0.409）ことが判明した。これより、水素ガスの分解過程で生成する化学種、及び/又は、その化学種が関与する素反応で生成する化学種に関連する酸化因子の生成が特に放物線領域における酸化反応速度の決定に関与していると推測される。

【0128】図13は、実施例3におけるチャンバ内全圧（反応ガス全圧）に対する  $1/a_2$  値の変化を示すグラフであり、図中の曲線 L12 は  $1/a_2$  値の全反応ガス濃度依存性を示す。図より、 $1/a_2$  値はチャンバ内全圧が約  $1 \text{ kPa}$ （約  $8 \text{ Torr}$ ）のとき最大値を示す。そして、チャンバ内全圧が低過ぎても高過ぎても、 $1/a_2$  値の低下が顕著となる傾向にある。すなわち、こうなると成膜速度が十分に高められないおそれがある。

【0129】この結果より、チャンバ内の全圧を  $0.5 \sim 2 \text{ kPa}$ （約  $4 \sim 15 \text{ Torr}$ ）としたときの優位性が確認された。前述したように、この圧力が  $0.5 \text{ kPa}$  未満であると、十分な反応ガス濃度が得られ難く、 $2 \text{ kPa}$  を超えると、気相中に生成した化学種が相互作用又は化合によって失活するためと考えられる。

【0130】〈実施例4〉被処理基体として、ドライ酸化により  $100 \text{ nm}$  の酸化膜が形成され、その後熱 CVD 法により窒化ケイ素（シリコンナイトライド； $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）が成膜され、更に所定のパターン（シャロウトレンチ用）が形成された Si ウエハを用いたこと以外は、実施例1と同様に窒化ケイ素膜の酸化処理を行った。成膜処理を施した部位を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、窒化ケイ素膜が酸化されていることが確認された。

【0131】〈比較例5〉実施例4で用いたのと同じ Si ウエハを被処理基体として使用したこと、成膜装置として Furnace を用いたこと以外は、比較例1と同様の酸化膜の成膜を試みた処理を行った（Furnace 装置によるドライ酸化）。成膜処理を施した部位を TEM で観察した結果、窒化ケイ素膜は酸化されていないことが確認された。

【0132】〈比較例6〉反応ガスとして予め生成させた水分（スチーム）を用いたこと以外は、比較例5と同様に成膜処理を行った。（Furnace 装置によるウェット酸化）。成膜処理を施した部位を TEM で観察した結果、窒化ケイ素膜は酸化されていないことが確認された。

【0133】〈反応機構に関する考察〉以上の実施例及び比較例に関して得られた結果より、

1) 成膜反応における律速領域の速度定数である  $1/a$

1) に関する活性化エネルギーが小さな値を示すこと、  
 2)  $1/a_2$  に関する活性化エネルギーは反応ガス全圧の変化に対してピーク値を有すること、  
 3) 本発明の成膜方法による実施例では、窒化ケイ素膜が酸化されること、が確認された。

【0134】これらのことより、本発明による成膜方法を用いた実施例における酸化膜形成の機構は、Siウエハの直上で酸素と水素が燃焼することにより、化学的に活性化化学種（化学的活性種）が酸化因子として反応に関与しており、いわば主として活性酸化種による酸化反応であると考えられる。そして、このような活性酸化種による酸化反応により、成膜速度が格段に高められるとともに、優れた膜厚の均一性及び再現性といった膜質を有する酸化膜を形成できると推測される。

【0135】〈実施例5〉被処理基体として、ドライ酸化により100nmの酸化膜が形成され、その後熱CVD法により窒化ケイ素が成膜され、更に所定のパターン（シャロウトレンチ用）が形成されたSiウエハを用いたこと以外は、実施例2と同様にして窒化ケイ素膜の酸化処理を行った。成膜温度を1050℃、成膜時間を150secとした条件で処理したSiウエハの成膜部位をTEMで観察したところ、窒化ケイ素膜上に酸化ケイ素膜が形成されていることが確認された。

【0136】〈窒化ケイ素膜の成膜速度の評価〉実施例5で処理した成膜時間の異なるSiウエハに形成された酸化ケイ素膜の厚さをTEMで測定し、これらの膜厚と成膜時間とから成膜速度を算出した。その結果、実施例5における酸化ケイ素膜の成膜速度、すなわち窒化ケイ素膜の酸化速度は、0.093nm/sec（成膜温度1050℃、成膜時間150sec）であった。

【0137】これに対し、文献（O. D. Trapp, et al., 『Semiconductor Technology Handbook』, Fig. OXIDATION OF  $Si_3N_4$  IN STEAM, Page 3-10, Technology Associates）によれば、従来のウェット酸化法による窒化ケイ素膜の酸化速度は、0.0092nm/sec（成膜温度1000℃、成膜時間 $3 \times 10^5$ sec）、及び、0.0306nm/sec（成膜温度1100℃、成膜時間 $3 \times 10^5$ sec）である。

【0138】これらを比較すると、成膜速度の評価における成膜時間が異なるものの、実施例5における成膜速度の測定値は、ウェット酸化法の文献値（成膜温度1000℃）に比して、約一桁大きな値を示しており、実施例5よりも成膜温度が高い文献値（成膜温度1100℃）に比べても、約3倍強の値を示している。この結果より、本発明の成膜方法によれば、窒化膜を酸化処理する際の成膜速度が、従来に比して格段に向上されることが確認された。

【0139】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成膜方法及び装置によれば、被処理基体への薄膜の成膜におい

て、十分な膜厚の再現性及び均一性並びに十分に大きな成膜速度を達成できるとともに、装置構成の簡略化を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による成膜装置の好適な実施形態の一部断面を示す斜視図である。

【図2】本発明による成膜装置の好適な実施形態の熱処理装置の部分拡大断面図である。

【図3】本発明による成膜装置の好適な実施形態におけるガス供給系の構成を示すブロック図である。

【図4】実施例1及び比較例1における成膜時間と膜厚との関係を示すグラフである。

【図5】比較例2における成膜時間と膜厚との関係を示すグラフである。

【図6】実施例1における成膜時間と膜厚との関係を示すグラフである。

【図7】実施例2における成膜時間と膜厚との関係を示すグラフである。

【図8】比較例2で成膜した酸化膜厚さXに対するn値を示すグラフである。

【図9】実施例1及び2で成膜した酸化膜厚さXに対するn値を示すグラフである。

【図10】実施例1及び2並びに比較例1における成膜温度T（K）の逆数に対する $1/a_2$ の変化を示すグラフである。

【図11】実施例1及び2並びに比較例1における成膜温度T（K）の逆数に対する $1/a_1$ の変化を示すグラフである。

【図12】実施例3における反応ガス分圧に対する $1/a_2$ 値の変化を示すグラフである。

【図13】実施例3におけるチャンバ内全圧（反応ガス全圧）に対する $1/a_2$ 値の変化を示すグラフである。

【図14】（A）～（E）は、本発明による半導体装置の好適な一実施形態の製造工程を順次示す模式断面図である。

【図15】本発明による半導体装置に係る他の実施形態の一部を示す模式平面図である。

【図16】図15に示す矢視における模式断面図である。

【図17】図15に示す矢視における模式断面図である。

【図18】（A）～（E）は、本発明による半導体装置に係る他の実施形態の製造工程を順次示す模式断面図である。

【図19】（A）～（E）は、本発明による半導体装置に係る他の実施形態の製造工程を順次示す模式断面図である。

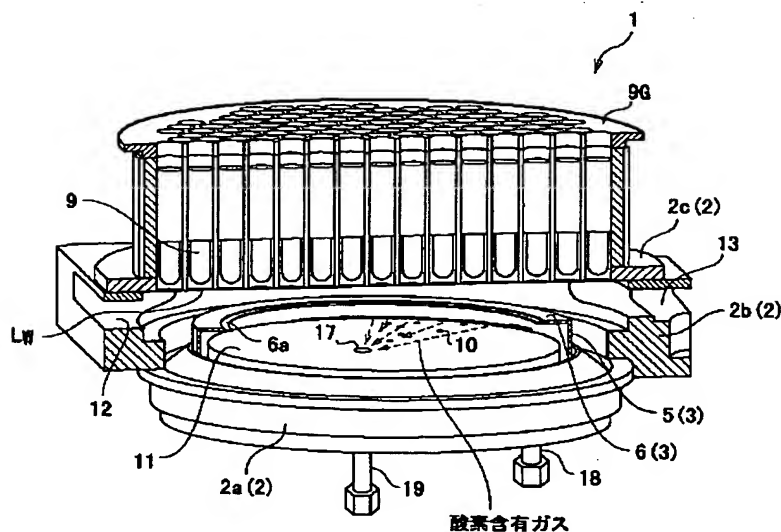
【図20】（A）～（E）は、本発明による半導体装置に係る他の実施形態の製造工程を順次示す模式断面図である。

## 【符号の説明】

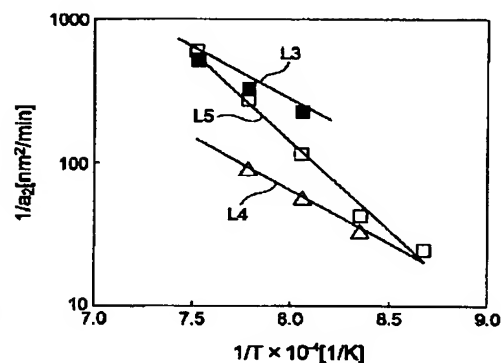
1…熱処理装置（成膜装置）、2…チャンバ、2a…ベース部、2b…側壁部、2c…蓋部、3…ウエハ支持部材（支持部）、4…ベアリング、5…円筒フレーム、6…リングフレーム、6a…支持用段部、7…リフト部材、8…支持ピン、9…加熱ランプ（加熱部）、9G…ランプ群（加熱部）、10…温度センサ、11…円形プレート、12、16…ガス供給口、13、17…ガス排出口、14…反応ガス供給系（反応ガス供給部）、14a…水素ガス供給部、14b…酸素ガス供給部、15…反応ガス排出系（減圧部）、18…混合ガス供給系、19…混合ガス排出系、20…突起片、21a…水素ガス供給源、21b、25…酸素ガス供給源、22a、22b、27、30…バルブ、23a…MFC（第1の流量調整部）、23b…MFC（第2の流量調整部）、26…窒素ガス供給源、28、29…MFC、31…主バルブ、32、33…補助バルブ、34…フィルタ、35…

MFM、36、37…濃度センサ、38…制御装置、38a…反応ガス供給量設定部、38b…補助バルブ切換設定部、38c…混合ガス供給量設定部、38d…プロセス続行・中止判断部、39…入力スイッチ、40…表示部、50…ポンプ、51、81…シリコン基板、52、82…トンネル酸化膜、53、83…浮遊ゲート電極、ポリシリコン膜、55、85…制御ゲート電極、ポリシリコン膜、54、84…絶縁膜（電極間絶縁膜）、59…コンタクト、60…圧力センサ、61、91…ソース領域、62、92…ドレイン領域、72…フィールド酸化膜、100、200…不揮発性メモリ、841、843…酸化ケイ素膜、842…窒化ケイ素膜、Gh…水素ガス（第1のガス）、Gk…混合ガス、Go…酸素ガス（第2のガス）、Lw…ランプ用窓部、Sa、Sb…空間、Sc…スクラバ、W…Siウエハ（被処理基体）、X…反応ガス。

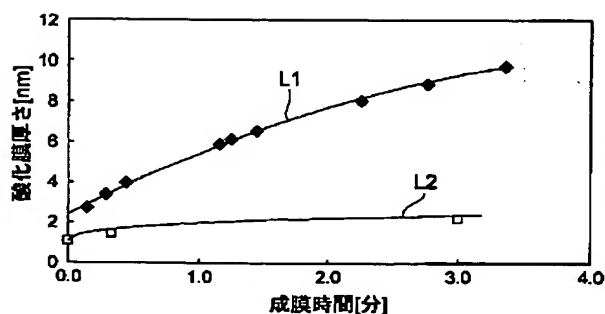
【図1】



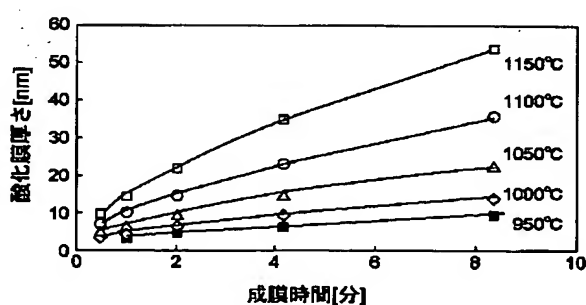
【図10】



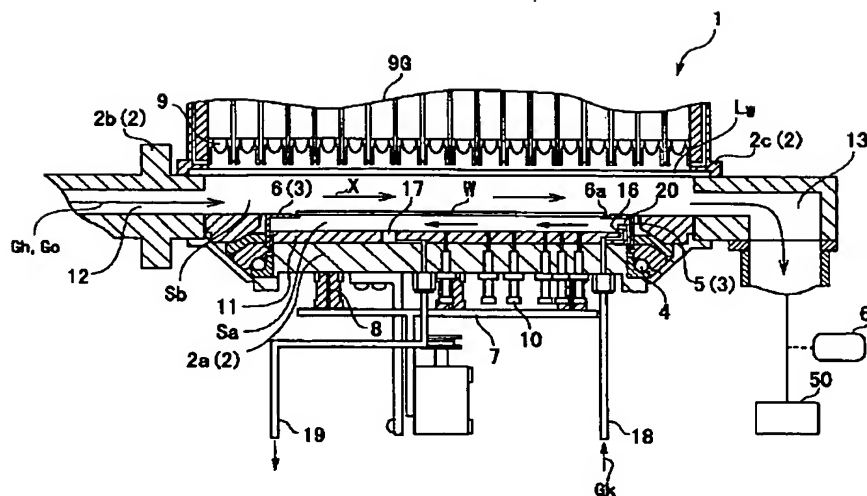
【図4】



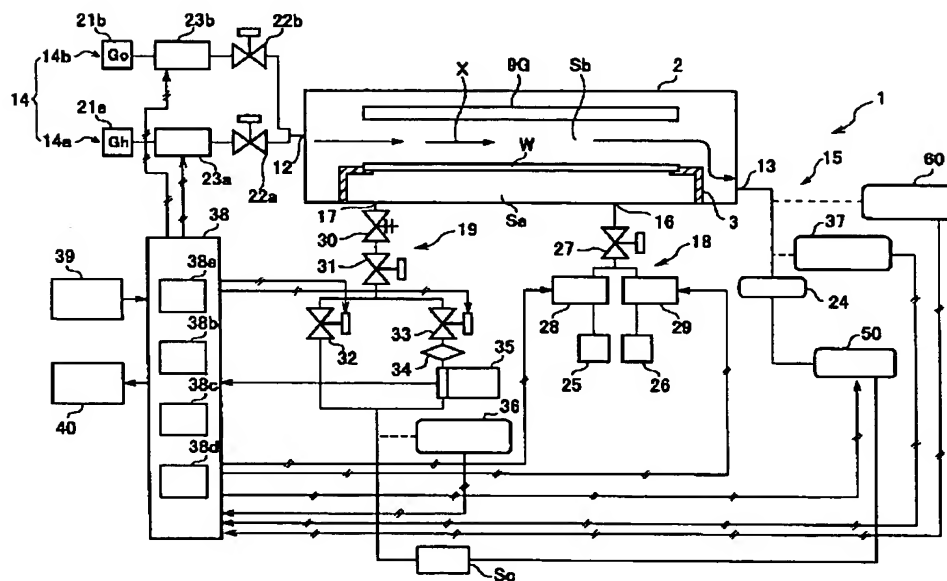
【図5】



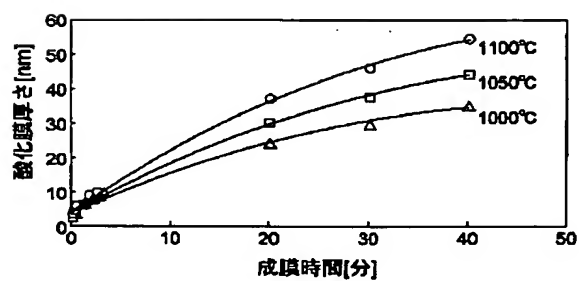
【図2】



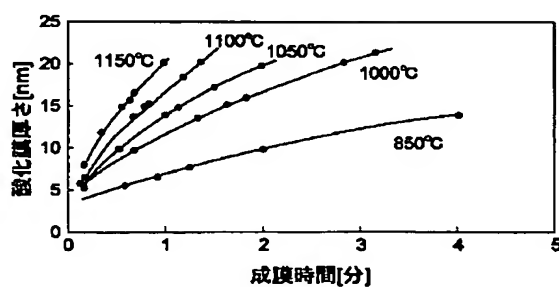
【図3】



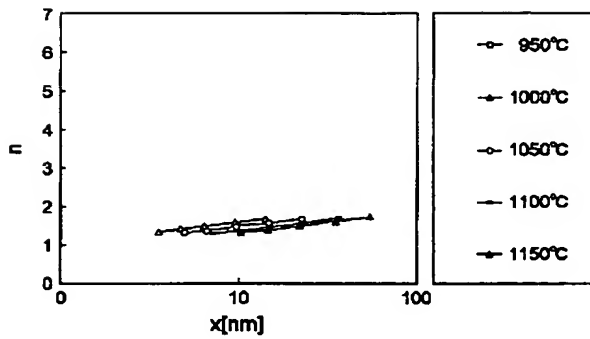
【図6】



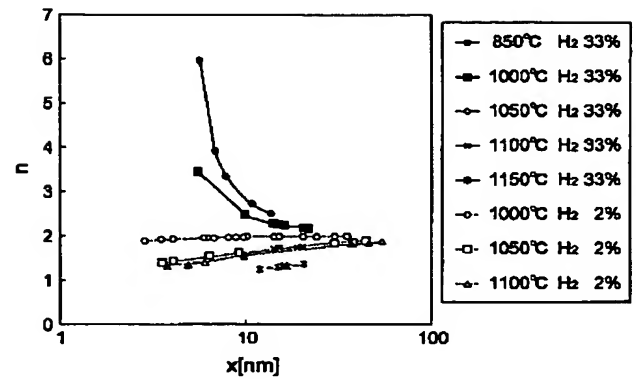
【図7】



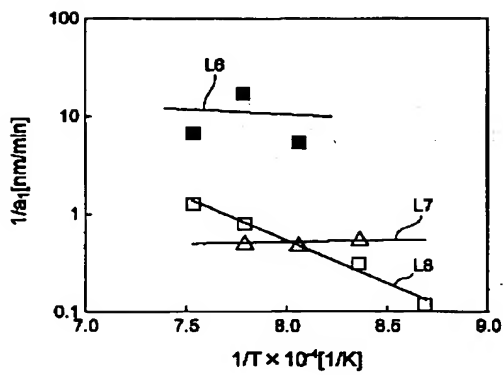
【図 8】



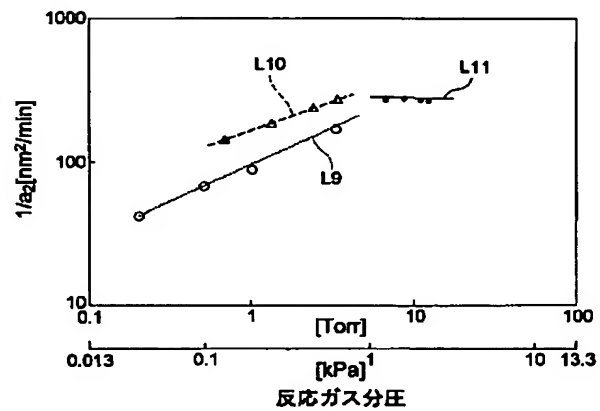
【図 9】



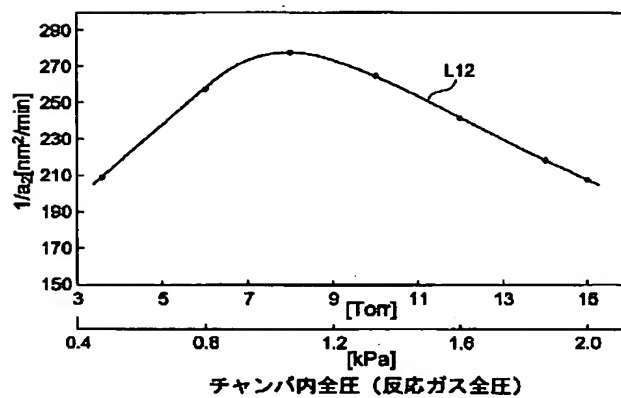
【図 11】



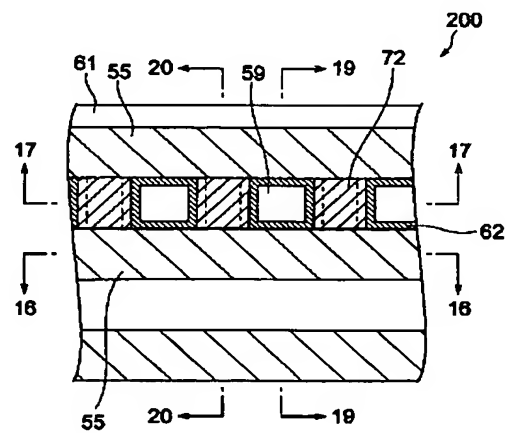
【図 12】



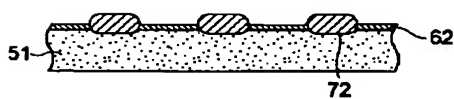
【図 13】



【図 15】

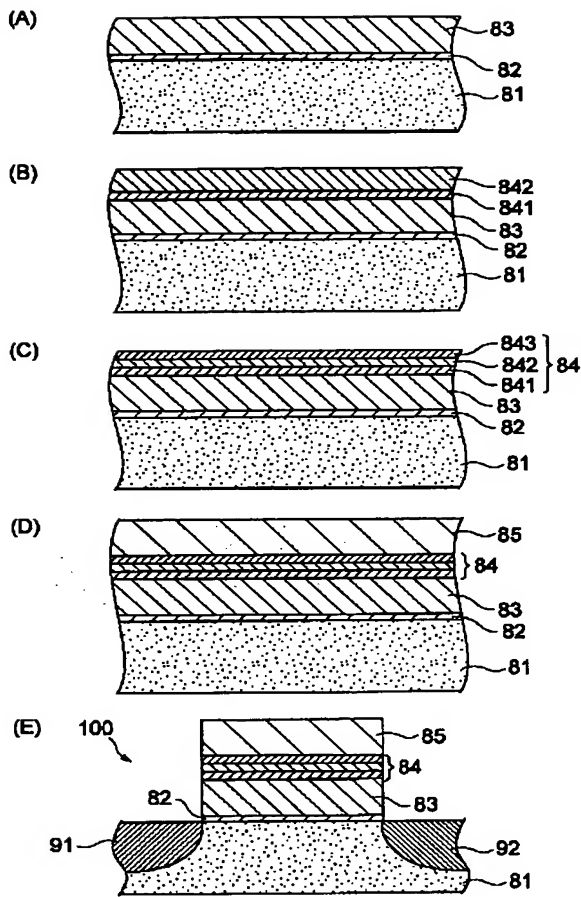


【図 17】

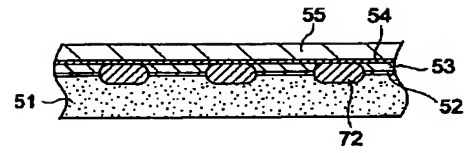




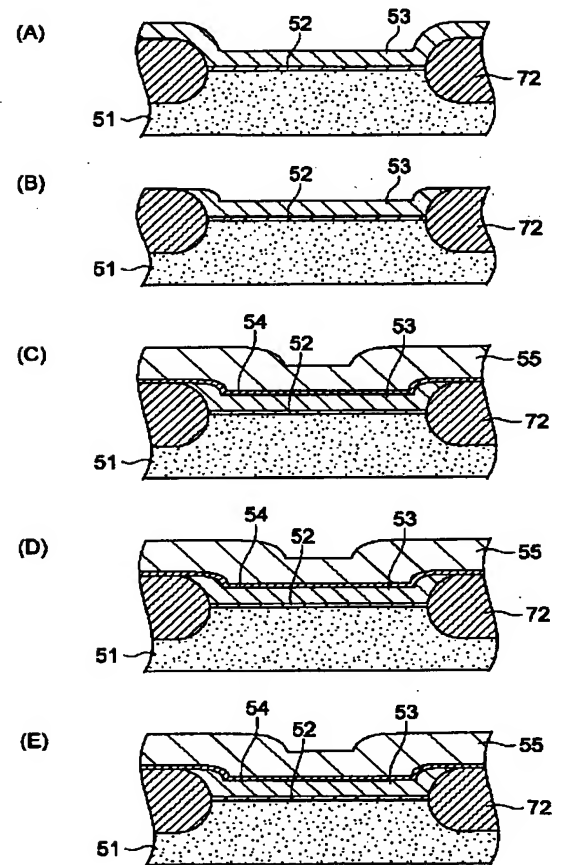
【図14】



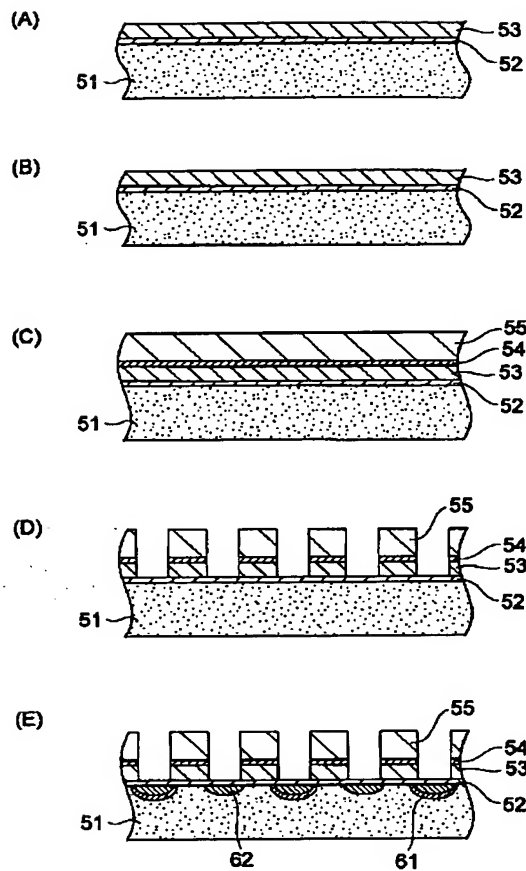
【図16】



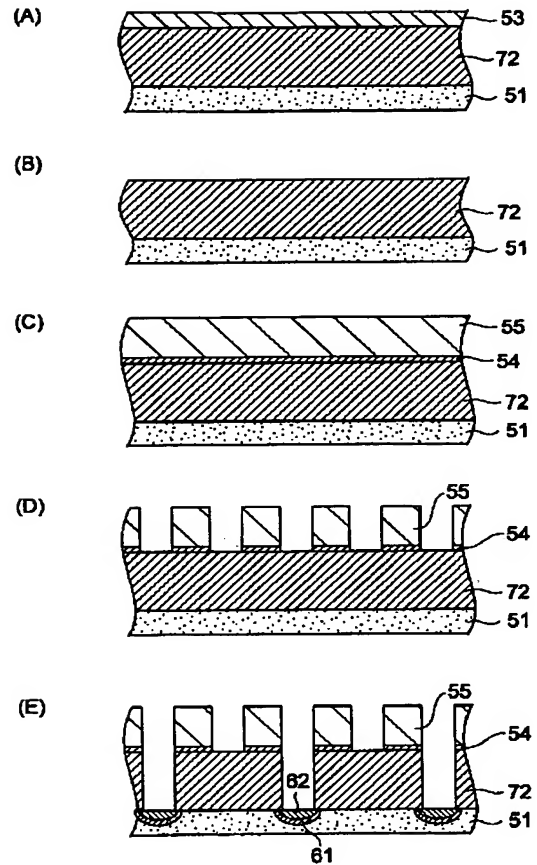
【図18】



【図19】



【図20】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 29/792  
// C 2 3 C 16/46

識別記号

F I

テーマコード(参考)  
5 F 1 0 1

- (72) 発明者 東海 暢男  
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内  
アプライド マテリアルズ ジャパン  
株式会社内
- (72) 発明者 前田 祐二  
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内  
アプライド マテリアルズ ジャパン  
株式会社内
- (72) 発明者 橋本 正幸  
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内  
アプライド マテリアルズ ジャパン  
株式会社内

Fターム(参考) 4K030 BA40 CA04 DA02 DA03 FA10  
KA22  
5F001 AA01 AA43 AA63 AB08 AD12  
AD16 AD19 AF07 AG21 AG22  
5F045 AA20 AB32 AC11 AD12 AD13  
AD14 AE21 AE23 AF03 BB02  
BB08 BB09 DP04 EB02 EE04  
EE05 EE08 EE12 EE18 EF13  
EK12 GB05  
5F058 BA20 BB06 BC02 BF37 BF62  
BF63 BF80 BJ01  
5F083 EP02 EP23 EP55 EP56 EP57  
EP62 EP67 GA21 GA27 JA04  
JA35 JA39 JA53 NA02 PR12  
PR21 PR29 PR40  
5F101 BA01 BA36 BB05 BD02 BD06  
BD10 BF03 BH02 BH04